

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ PALLADIA METODOU ET-AAS PO PŘEDCHOZÍ
PREKONCENTRACI NA PEVNÝCH SORBENTECH

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JANA HAJDOVÁ

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ PALLADIA METODOU ET-AAS PO PŘEDCHOZÍ PREKONCENTRACI NA PEVNÝCH SORBENTECH

DETERMINATION OF PALLADIUM BY ET-AAS AFTER PREVIOUS PRECONCENTRATION BY
SOLID PHASE EXTRACTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JANA HAJDOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. RENATA KOMENDOVÁ, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0785/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Jana Hajdová	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	Mgr. Renata Komendová, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Stanovení palladia metodou ET-AAS po předchozí prekoncentraci na pevných sorbentech

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování podrobné literární rešerše, týkající se výskytu palladia v životním prostředí a metod jeho stanovení.
2. Charakterizace používaných separačních a prekoncentračních technik při stanovení Pd ve vzorcích z životního prostředí.
3. Optimalizace vybrané metody SPE.
4. Optimalizace podmínek měření palladia na ET-AAS.
5. Aplikace při analýze reálných vzorků.

Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Jana Hajdová
Student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Teoretická část této diplomové práce se zabývá charakteristikou palladia, jeho využitím především v automobilových katalyzátorech, výskytem v životním prostředí, bioakumulací a zdravotními riziky působícími na člověka. Dále jsou uvedeny základy biomonitoringu a shrnuta vhodná biomonitorovací metoda pro zachycení poléťavého prachu. Také jsou popsány vhodné metody prekoncentrace a stanovení palladia.

Předmětem experimentální části práce je popis a zhodnocení podmínek optimalizace prekoncentrační metody SPE za použití sorbentů silikagel C18 a QuadraSil TA. Optimalizace podmínek metody elektrotermické atomové absorpční spektrometrie ET – AAS. A následné stanovení palladia pomocí optimálních podmínek ET – AAS ve zpracovaných reálných vzorcích v podobě vystavení lišejníku (*Hypogymnia physodes*) působení automobilové dopravy ve městě Brně.

ABSTRACT

The theoretical part of this master's thesis focuses on the characteristic of Palladium, his uses in the automotive convertors, the occurrence in the environment, bioaccumulation and human health risks. Next there are described the basics of biomonitoring and summarize suitable biomonitoring method for capturing airborne dust. There are also evaluated appropriate methods for preconcentration and determination of Palladium.

The aim of experimental part of this thesis is description and evaluation optimalization preconcentration method SPE by using sorbents silicagel C18 and QuadraSil TA. Optimization of method conditions of electrothermal atomic absorption spectrometry (ET – AAS). The determination of Palladium using optimal conditions follows in real samples in the form of exposure lichen (*Hypogymnia physodes*) by automobile traffic in Brno.

KLÍČOVÁ SLOVA

Palladium, životní prostředí, automobilové katalyzátory, biomonitoring, lišejníky, ET – AAS, SPE.

KEYWORDS

Palladium, environment, automotive catalysts, biomonitoring, lichens, ET – AAS, SPE.

HAJDOVÁ, J. *Stanovení palladia metodou ET-AAS po předchozí prekoncentraci na pevných sorbentech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 84 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně odcitovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí diplomové práce Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za rady, konzultace, poskytnutí literatury, cenné připomínky a odborné vedení po celou dobu zpracovávání daného tématu. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Hedvice Kosárové za rady při práci v laboratoři. A v neposlední řadě bych chtěla poděkovat rodině za podporu při studiu.

OBSAH

1. Úvod.....	8
2. Teoretická část.....	9
2.1. Palladium.....	9
2.1.1. Výskyt a těžba	9
2.1.2. Základní charakteristika a sloučeniny palladia	10
2.1.3. Použití palladia	11
2.1.4. Aktuální stav palladia na světovém trhu	12
2.2. Automobilové katalyzátory	12
2.2.1. Historický vývoj katalytických konvertorů.....	13
2.2.2. Současná struktura katalyzátoru	13
2.2.2.1. Oxidační katalyzátory	15
2.2.2.2. Katalyzátor SRC (Selective catalytic reaction).....	15
2.2.2.3. Řízený trojcestný katalyzátor	15
2.2.2.4. Kombinovaný katalyzátor	16
2.2.3. Doprava v České republice	16
2.3. Palladium v životním prostředí	17
2.3.1. Emise palladia z automobilových katalyzátorů.....	18
2.3.1.1. Identifikace velikosti emitovaných částic platinových kovů	18
2.3.2. Palladium ve vybraných maticích	19
2.3.3. Bioakumulace	20
2.3.4. Zdravotní rizika způsobená palladiem	20
2.4. Biomonitoring pomocí bioindikátorů.....	22
2.4.1. Lišejníky jako bioindikátory	23
2.4.2. Metoda „bag monitoring“	24
2.5. Metody stanovení palladia	24
2.5.1. Předúprava, zakoncentrování a separace palladia	24
2.5.2. Extrakce tuhou fází – SPE (Solid Phase Extraction).....	25
2.5.2.1. Silikagel C18	25
2.5.2.2. Diacetyldioxim (DMG)	26
2.5.2.3. QuadraSil®	26
2.5.3. Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ET-AAS).....	27
3. Experimentální část.....	30
3.1. Přístroje	30
3.2. Chemikálie	32
3.2.1. Standard palladia	32
3.2.2. Činidlo diacetyldioxim	33
3.2.3. Seznam použitých chemikálií.....	33
3.2.4. Použité sorbenty	34
3.3. Postup optimalizace metody stanovení Pd pomocí ET – AAS	34
3.3.1. Postup optimalizace teploty pyrolýzy	34
3.3.2. Postup optimalizace teploty atomizace	34
3.3.3. Postup optimalizace velikosti štěrby	35
3.3.4. Postup volby vlnové délky	35
3.3.5. Postup volby rozsahu kalibrační křivky pro stanovení Pd	35

3.3.6.	Postup vlivu acidity na stanovení Pd.....	36
3.3.7.	Postup vlivu modifikátoru na stanovení Pd.....	36
3.3.8.	Postup vlivu vybraných iontů a kovů na stanovení Pd.....	37
3.3.9.	Postup vlivu diacetyldioximu na stanovení Pd	37
3.4.	Postup optimalizace metody SPE s použitím silikagelu	38
3.4.1.	Určení vhodného sorbentu	38
3.4.2.	Vliv koncentrace DMG na účinnost sorpce Pd	39
3.4.3.	Vliv aplikace DMG na účinnost sorpce Pd	39
3.4.4.	Vliv vybraných elučních činidel na eluci Pd.....	40
3.4.5.	Vliv acidity na účinnost sorpce Pd	40
3.4.6.	Vliv vybraných iontů a kovů na účinnost sorpce Pd.....	41
3.5.	Postup optimalizace metody SPE s použitím sorbentu QuadraSil TA.....	41
3.5.1.	Vliv množství sorbentu QuadraSilu TA na sorpci Pd.....	42
3.5.2.	Vliv koncentrace HCl ve vzorku Pd.....	42
3.5.3.	Vliv koncentrace thiomocoviny jako elučního činidla.....	42
3.5.4.	Vliv vybraných iontů a kovů na sorpci Pd	43
3.6.	Reálné vzorky.....	44
3.6.1.	Charakteristika reálných vzorků.....	44
3.6.2.	Rozklad a zpracování reálných vzorků	48
3.7.	Metodika vyhodnocení analytických výsledků	49
3.7.1.	Test homogenity rozptylů.....	49
3.7.2.	Test linearity.....	50
3.7.3.	Kalibrace a charakteristiky metody	50
3.7.4.	Mez detekce.....	51
3.7.5.	Mez stanovitelnosti	51
4.	Výsledky a Diskuse	52
4.1.	Optimalizace ET – AAS.....	52
4.1.1.	Teplotní program pro stanovení Pd.....	52
4.1.2.	Závislost velikosti štěrby na stanovení Pd	54
4.1.3.	Kalibrační křivka.....	54
4.1.4.	Posouzení vlivu acidity na stanovení Pd	56
4.1.5.	Posouzení vlivu modifikátoru na stanovení Pd	57
4.1.6.	Posouzení vlivu vybraných iontů na stanovení Pd.....	57
4.1.7.	Posouzení vlivu diacetyldioximu (DMG) na stanovení Pd.....	59
4.2.	Optimalizace metody SPE s použitím modifikovaného silikagelu C18	59
4.2.1.	Výběr vhodného sorbentu	59
4.2.2.	Posouzení vlivu koncentrace DMG na účinnost sorpce Pd.....	61
4.2.3.	Vliv vybraných elučních činidel na eluci Pd za použití silikagelu C18.....	62
4.2.4.	Posouzení vlivu acidity na účinnost sorpce Pd za použití silikagelu C18	62
4.2.5.	Vliv iontů a kovů na účinnost sorpce Pd za použití silikagelu C18.....	64
4.3.	Optimalizace metody SPE za použití sorbentu QuadraSil TA.....	65
4.3.1.	Vliv množství použitého sorbentu na sorpci Pd za použití QuadraSil TA.....	65
4.3.2.	Vliv koncentrace HCl na účinnost sorpce Pd za použití QuadraSil TA.....	65
4.3.3.	Vliv koncentrace thiomocoviny jako elučního činidla.....	66
4.3.4.	Vliv vybraných iontů a kovů na účinnost sorpce Pd pomocí QuadraSil TA ...	66
4.4.	Shrnutí optimálních podmínek metody SPE a ET – AAS pro stanovení palladia ...	68

4.5.	Výsledky měření reálných vzorků.....	69
5.	Závěr.....	73
6.	Seznam použité literatury.....	75
7.	Seznam použitých zkratek.....	83
8.	Příloha	84

1. ÚVOD

Palladium je kov ze skupiny lehkých platinových kovů. Ačkoliv jeho těžba probíhá především v Jižní Africe, Kanadě, v oblastech Uralu a ruské Sibíře, jeho zvyšující se výskyt dokládají mnohé studie po celém světě. Nálezy palladia byly prokázány v různých složkách životního prostředí (v poléťavém prachu, aerosolech, silničním i tunelovém prachu městských aglomerací, půdě, vodním prostředí, sedimentech, rostlinách, tělních tekutinách a tkáních živočichů), kde je schopno bioakumulace a způsobuje alergické reakce. Výskyt palladia nelze však soustředit pouze na oblasti silničního provozu, neboť vlivem dálkového transportu vzdušných proudů byl prokázán jeho výskyt ve vzorcích sněhu v Grónsku a na hoře Mont Blanc.

Palladium je kov, jehož poptávka a praktické využití se za posledních několik let mnohonásobně zvýšilo. Používá se v elektronice, šperkařství, zdravotnictví, chemickém průmyslu, ale především společně s platinou a rhodiem díky svým výborným katalytickým vlastnostem je používáno v automobilových katalyzátorech, prostřednictvím kterých dochází ke kontaminaci životního prostředí.

Platinové kovy v katalyzátorech eliminují toxické výfukové plyny (CO , C_mH_n , NO_x), vznikající spalovacím procesem pohonných hmot, na složky netoxické (CO_2 , H_2O , N_2). Působením vysokých teplot, mechanickými abrazemi, opotřebením, vlivem tzv. katalytických jedů a stylem jízdy dochází k uvolňování oxidů a nanočástic platinových kovů do okolí.

Stanovení množství palladia emitovaného z automobilových katalyzátorů lze uskutečnit dvěma způsoby. Jedním z postupů je stanovení koncentrace kovu přímo ve výfukových plynech automobilu, druhým ze způsobů je stanovení množství ve složkách životního prostředí.

Jelikož se jedná o stopové až ultrastopové množství nacházející se v různých složkách životního prostředí jsou kladeny nároky na přesnost odebrání vzorků, metodu zakoncentrování i na vhodně zvolenou instrumentální analytickou metodu.

Úkolem této diplomové práce bylo nalézt vhodný prekoncentrační systém, optimalizovat jeho postup i následné stanovení atomovou spektrometrií. Pro stanovení palladia byla použita prekoncentrační metoda SPE (solid phase extraction) a dostatečně citlivá metoda prvkové analýzy, atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací ET - AAS.

Po nalezení optimálních podmínek k zakoncentrování a stanovení palladia byla tato metodika aplikována při analýze reálného vzorku lišejníku, pro posouzení znečištění ovzduší ve městě Brně.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Palladium

Pod sumárním označením platinové kovy se skrývá celkem šest prvků – ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platina. V souvislosti s jejich protonovým číslem je lze rozdělit na lehké (Ru, Rh, Pd) a těžké platinové kovy (Os, Ir, Pt). V periodické soustavě prvků se nachází v páté a šesté periodě osmé, deváté a desáté skupiny [1].

Ačkoli platina byla využívána již ve starověkém Egyptě, první spolehlivá zpráva od francouzské expedice v Kolumbii pochází z roku 1748. Ostatní platinové kovy byly objeveny v ložiskách platinových kovů počátkem 19. století v oblasti Uralu. Konkrétně palladium bylo objeveno roku 1803 Williamem Hydem Wolastonem při studiu platiny. Bylo pojmenováno podle o dva roky dříve objevené planety Pallas [2, 3].

2.1.1. Výskyt a těžba

Palladium se v přírodě vyskytuje společně s dalšími platinovými kovy ve velmi nízkých koncentracích. V zemské kůře je průměrný obsah odhadován na $0,015 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro palladium, $0,01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ platiny, $0,0001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ rhodia a ruthenia, $0,001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ iridia a $0,005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ osmia [4].

Výskyt palladia společně s ostatními platinovými kovy je v podobě ryzí, je rozptýleno v aluviálních rýžovištích či vázáno v podobě arsenidů a sulfidů v rudách obsahujících nikl, měď i železo [3].

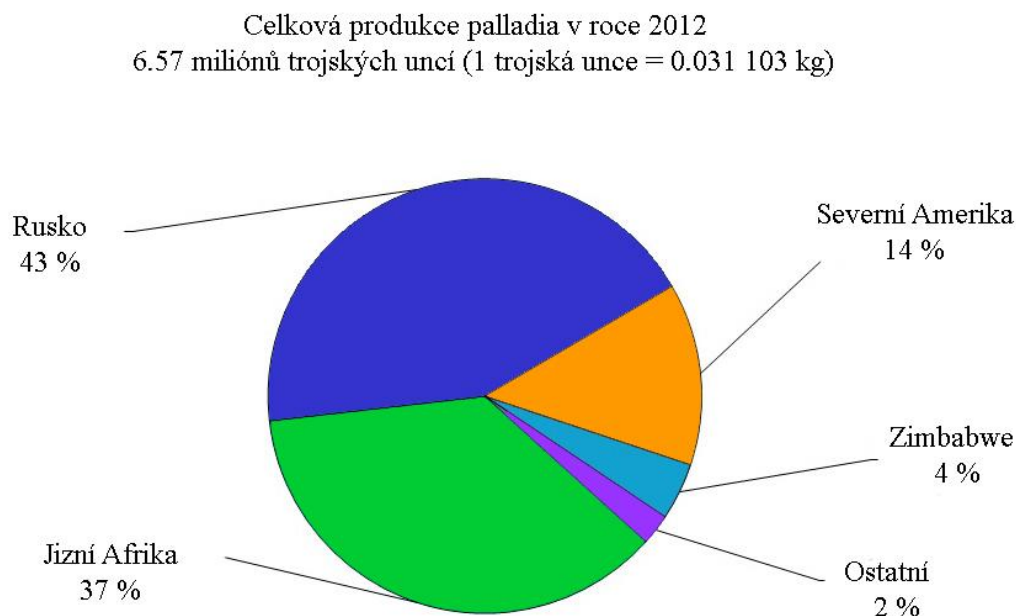
Do dvacátých let 19. století pocházely veškeré platinové kovy z Jižní Ameriky. To se změnilo po objevení rozsáhlých rýžovišť v oblasti Uralu, která učinila z Ruska největšího producenta platinových kovů v 19. století [3].

V současné době je nejproduktivnější Rusko, několik dolů se nachází na území poloostrova Tamir v severní Sibiři. Zde je hlavním produktem těžby měď a nikl, a jako vedlejší produkt se získává platina s palladiem. V oblasti Uralu jsou doly stále v provozu, ovšem tvoří už jen 1 % z celkové produkce platinových kovů v Rusku. Druhým významným producentem je Jižní Afrika (The Bushveld Complex), zde se těží platina, palladium, ale také rhodium se zlatem jako vedlejší produkty. Za zmínku stojí také těžební aktivity v Kanadě (The Lac des Iles – východní Ontario), v této lokalitě jsou rudy bohaté na palladium ve srovnání s platinou a ostatními kovy. Posledním z významnějších těžišť jsou tři doly v Zimbabwe, zde jsou rudy bohaté na nikl a měď, ale chudší na platinové kovy [5].

Po vytěžení je ruda drcena a pomleta za účelem snížení velikosti horninových částic obsahujících platinové kovy. Částice jsou dále smíchány s vodou a chemikáliemi (koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a lučavkou královskou – $\text{HCl} : \text{HNO}_3$; 3 : 1). Přes kapalinu je čerpán vzduch, za účelem vzniku bublin, ve kterých jsou drženy částice obsahující platinové kovy. Bublíny obsahující platinové kovy plavou na povrchu, ze kterého jsou jímány. Obsah platinových kovů v tomto koncentrátu se pohybuje okolo 100 až 1 000 g na tunu surové rudy. Koncentrát je následně sušen a taven v elektrické peci při teplotě přesahující 1 500 °C. Během tohoto procesu jsou odděleny nežádoucí minerály v podobě strusky. Zbytek koncentrátu se převede z pece do konvertoru, kde je vháněn vzduch pro odstranění železa a síry. V závěru jsou separovány a čištěny jednotlivé platinové kovy,

kteřé mohou obsahovat malé množství zlata a stříbra. Jako první jsou získávány rozpustné kovy zlato, palladium a platina. Rhodium je získáváno obvykle jako poslední [5].

Palladium bylo nalezeno také ryzí v podobě zrněk v některých zlatonosných písčích v Brazílii, Kolumbii a na Kavkaze [2].



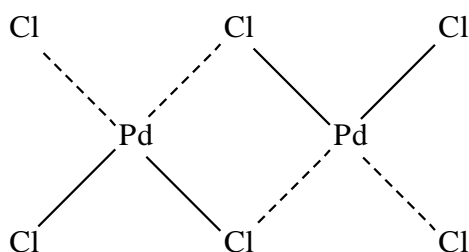
Obr. 1: Grafické znázornění procentuálního zastoupení produkce palladia v roce 2012 [6].

2.1.2. Základní charakteristika a sloučeniny palladia

Obecně se platinové kovy vyznačují odolností vůči kyselinám, částečně velkou tvrdostí, ale především výbornými katalytickými vlastnostmi [2].

Palladium je kov stříbrně lesklý, vzhledem i vlastnostmi jej lze přirovnat ke stříbru (ovšem v přítomnosti sirovodíku nečerná) a z části k platině. V porovnání s ostatními platinovými kovy je palladium nejméně stálým prvkem, má nejmenší hustotu i nejnižší teplotu tání [3].

Ve sloučeninách se palladium vyskytuje nejčastěji jako dvojmocné, méně často jako čtyřmocné. Mezi dvojmocné sloučeniny palladia lze zařadit např. oxid palladnatý (PdO), sulfid palladnatý (PdS) i několik jednoduchých solí jako síran palladnatý (PdSO_4), dusičnan palladnatý ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), ale především halogenidy (PdX_2) [1].



Obr. 2: Grafické znázornění řetězové struktury chloridu palladnatého [2].

Palladium se v mnoha případech vyskytuje v komplexních i organokovových sloučeninách [3]. Komplexní sloučeniny s dvojmocným palladiem zaujímají čtvercově

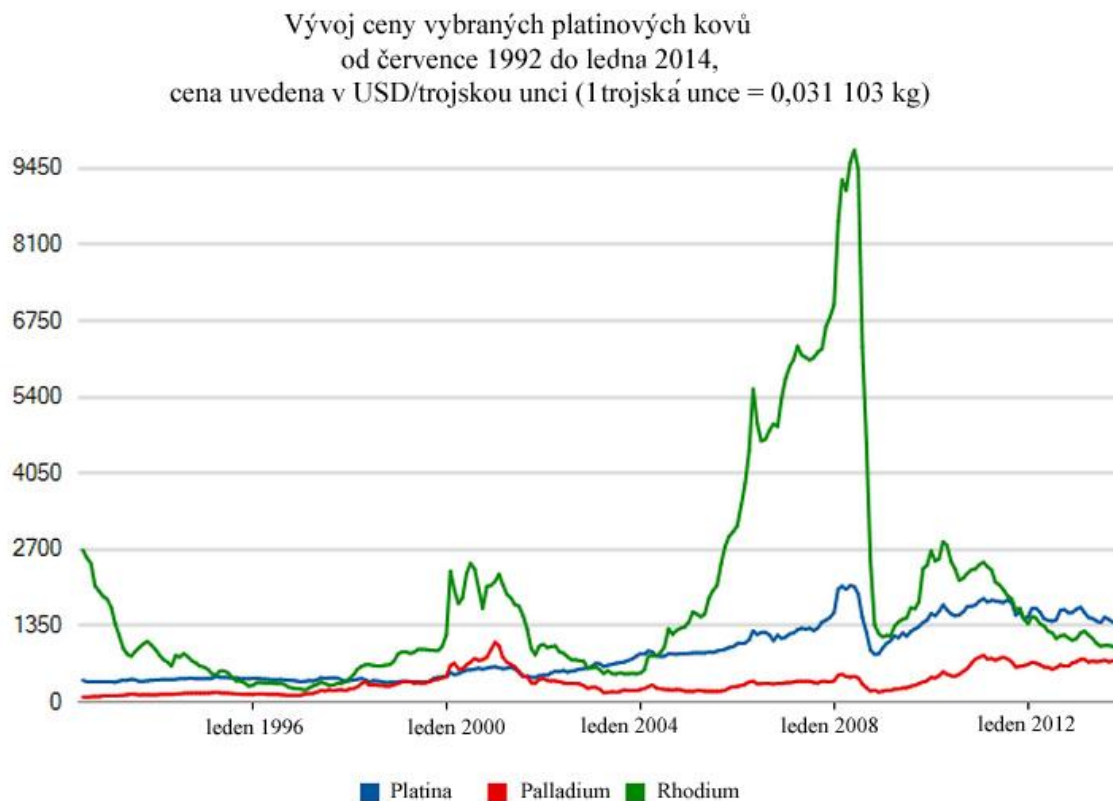
planární uspořádání ligandů, pouze ojediněle byl pozorován případ trigonálně – bipyramidového či oktaedrického uspořádání. Komplexní sloučeniny s čtyřmocným palladiem zaujímají výhradně oktaedrické uspořádání. Nejčastější komplexy tvoří palladium s halogeny v uspořádání $[\text{PdX}_4]^{2-}$, $[\text{PdX}_6]^{2-}$. Komplexy odvozené od amoniaku či aminů lze zapsat obecným vzorcem $[\text{PdL}_4]^{2+}$, $[\text{PdL}_2\text{X}_2]$ [1, 3].

2.1.3. Použití palladia

Poptávka a praktické využití palladia se v posledním desetiletí mnohonásobně zvýšilo. Příznivým faktorem je také nižší cena v porovnání s jinými platinovými kovy viz. Obr. 3.

Mezi nejvýznamnější odvětví, kde je palladium v hojné míře používáno, patří zubní lékařství (zubní náhrady – korunky, můstky), chemický průmysl (hydrogenační a oxidační reakce, průmyslová výroba kyseliny dusičné), elektronika (směs Pd a Ag v práškových pastách, diody, tranzistory, integrované obvody), palivové články (elektrody potažené katalytickým kovem palladiem nebo platinou), šperkařství (galvanické pokovování, slitina palladia, zlata a niklu pod obchodním názvem bílé zlato, součástky do hodinek – ložiska, pružinky, ozubená kolečka), chirurgické nástroje či prostředek investic (podobně jako zlato, stříbro i palladium má dle mezinárodně dohodnutých forem a čistoty svou hodnotu). Ale největším odběratelem je neustále se rozvíjející automobilový průmysl. Zde je palladium jednou z hlavních složek katalyzátorů silničních vozidel [7, 8, 9].

Dále jsou prováděny nové studie a probíhají výzkumné práce v oblasti klinického využití palladia. Jedná se o testování komplexních sloučenin palladia, které se svými vlastnostmi podobají jednomu z mnoha významných cytostatik, konkrétně cispaltině. Pomocí nich jsou léčeni pacienti s nádorovým onemocněním [9].



Obr. 3: Vývoj ceny platiny, palladia a rhodia v období červenec 1992 až leden 2014 [10].

Porovnáním dat z dvou předchozích let (roku 2011 a 2012), stouplо využití palladia v automobilových katalyzátorech o 2 % z 64 % na 66 % z celkové produkce. V oboru zubního lékařství kleslo využití z 9 % na 7 %, v oboru elektroniky nastal pokles ze 14 % na 9 %, také ve šperkařství nastal malý pokles využitelnosti z 5 % na 4 % z celkové produkce palladia. Z uvedených hodnot je patrné, že využití palladia neustále stoupá v automobilovém průmyslu, na rozdíl od ostatních odvětví, kde dochází k poklesu využití této suroviny [6, 9].

2.1.4. Aktuální stav palladia na světovém trhu

Cena palladia, ve srovnání s ostatními vzácnými kovy, v posledním roce vzrostla. Nejnižší cena palladia za posledních patnáct let byla v dubnu roku 2003, tehdy stála trojská unce palladia 165,87 US\$ (amerických dolarů). Průměrná cena palladia v březnu 2014 činila 781,42 US\$ za trojskou unci, průměrná cena v polovině měsíce dubna 2014 činila již 800,02 US\$ za trojskou unci [10].

Dle analytika firmy Colosseum, a.s., je otázkou dalšího zdražení pouze čas, neboť s pokračujícím nedostatkem tohoto kovu na trhu posílený o fakt, že některé především ruské zdroje, jež v minulosti zaplňovaly deficit na trzích, jsou téměř vyčerpané.

Trh s palladiem se dle údajů společnosti Johnson&Matthey dostal do deficitu 1,07 mil. trojských uncí. Pokles produkce se týkal obou největších producentů Ruska i Jižní Afriky. V Jižní Africe bylo hlavním důvodem snížení těžby, stávký a nepokoje v největších dolech. V Rusku došlo díky neustále narůstající poptávce a zvyšujícím se deficitem ke snížení prodeje státních rezerv [11].

Zatímco pouze 10 % světové produkce zlata je využito v průmyslu, palladia je využito celých 91 % celkové produkce. Poptávka po palladiu vzrosta v roce 2012 o 16 % na rekordních 9,9 mil. trojských uncí. Podle odhadů společnosti Barclays Plc bude tento trend pokračovat i v roce 2014. Palladium používané v automobilovém průmyslu v katalyzátorech silničních vozidel má díky tomuto sektoru využití velmi pozitivní vyhlídky. Automobilový průmysl je totiž neustále expandujícím odvětvím a hlavním tahounem poptávky.

Zvyšují se poptávka po palladiu je také způsobena celosvětovým zpřísněním emisních norem. Od března roku 2013 platí v Pekingu nová přísnější emisní norma, jež zvyšuje celkový objem palladia v automobilových katalyzátorech. Tato norma se má v následujících letech rozšířit do celé Číny. Podobně v Rusku byla zavedena nová norma pro emise, která také vyžaduje větší množství palladia v katalyzátorech. V Evropě prodej aut mírně stagnuje, nicméně i zde byla emisní norma zpřísněna normou Euro VI [11].

Novým trendem je zpětné získávání palladia, platiny i rhodia recyklací vyřazených automobilových katalyzátorů [12].

Palladium nabírá na zajímavosti i po stránce investičních fondů. Stává se vhodnou alternativou investorů, kteří ztrácejí důvěru v nárůst cen jiných vzácných kovů jako např. zlato či stříbro [11].

2.2. Automobilové katalyzátory

Nejvýznamnějším využitím palladia jsou automobilové katalyzátory, jež napomáhají ke snižování emisí vznikajících nedokonalým spalováním paliva v motorech silničních vozidel. Od poloviny 20. století bylo pozorováno zhoršení kvality ovzduší především

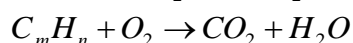
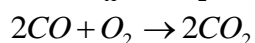
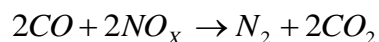
ve velkých městských aglomeracích jako je Tokio v Japonsku, či Los Angeles ve Spojených státech amerických, což bylo prvotním impulsem ke snížení těchto plynných emisí [12, 13].

2.2.1. Historický vývoj katalytických konvertorů

Výfukové plyny jsou tvořeny směsí oxidu uhelnatého (CO), uhlovodíky (C_mH_n), oxidy dusíku (NO_x) a některými produkty nedokonalého spalování jako jsou aldehydy, ketony, polyaromatické uhlovodíky či karboxylové kyseliny. Z počátku byly provedeny úpravy samotných motorů, ale katalytické systémy byly nejučinnějším řešením. Katalyzátory bylo potřeba umístit za zdroj znečišťujících látek, tedy do výfukového potrubí. Samotný výfukový systém je velmi náročné prostředí. Katalyzátor musí pracovat při relativně nízkých teplotách, avšak musí zvládnout odolávat teplotě plynů, která dosahuje až 1 000 °C. Jeho funkci nesmí ovlivňovat přítomnost tzv. katalytických jedů ani nesmí podléhat mechanické abrazi či vibracím. Z počátku byly testovány kovy např. měď a nikl, jež neměly dostatečnou tepelnou odolnost a nebyly schopny vzdorovat jedům, zejména olovu a halogenidům, které byly součástí antidetonačních aditiv paliva a oxidu siřičitému, který pocházel ze sirných sloučenin přítomných v palivové směsi či v mazacích olejích.

Postupným zkoumáním bylo zjištěno, že pouze katalytické systémy obsahující platinové kovy dosahují dostatečné účinnosti. Ruthenium a iridium mají při vyšších teplotách nestabilní oxidy, nebylo tedy možné zabránit jejich ztrátě při provozních podmínkách. Zejména platina, palladium a rhodium splňovaly vhodné požadavky, nemají těkavé oxidy a jsou schopny odolávat náročným teplotám. Pouze tyto tři kovy se aktivně podílejí na eliminaci plynných polutantů [13].

Hlavní úlohou katalytických konvertorů je přeměna CO, C_mH_n a NO_x pomocí oxidačně – redukčních reakcí na oxid uhličitý (CO_2), vodní páru (H_2O) a plynný dusík (N_2). Oxidačně redukční procesy, které probíhají v automobilových katalyzátorech lze zapsat rovnicemi [12]:



První katalyzátory začaly být v USA a Japonsku součástí silničních automobilů v roce 1975. V České Republice i pro celou Evropu se automobilové katalyzátory staly povinnou součástí od roku 1993, kdy byla přijata emisní norma EURO [4].

2.2.2. Současná struktura katalyzátoru

Automobilový katalyzátor je součástí výfukového potrubí. Jedná se o těleso opláštěné nerezovou ocelí a vyztužené tepelnou izolační vrstvou. Jádro katalyzátoru obsahuje nosič z keramické nebo kovové konstrukce strukturou připomínající včelí plástve. Povrch nosiče je pokryt mezivrstvou (tzv. „washcoat“) 20 – 150 μm tlustou, obsahující částice přibližně kulovitého tvaru o rozměrech 60 – 80 μm , která je tvořena vhodnou směsí jílu, zeolitů, mastku, cordieritu, aluminu i oxidy kovů (Ce, Zr, La, Ni, Fe, Ti i kovů alkalických zemin). Směs má velký aktivní a vysoce porézní povrch. Musí mít mimořádně nízkou tepelnou roztažnost, což je nutné pro zabránění praskání vrstvy při extrémně vysokých teplotních podmínkách za provozu vozidla. Samostatné katalytické médium je tvořeno vrstvou platinových kovů (Pt, Pd, Rh), která je nanášena na povrchu porézní vrstvy. Chemické reakce

začínají probíhat při dosažení teploty 300 °C, nicméně optimální provozní teplota katalyzátoru je 600 – 700 °C. Dojde-li k trvalému vystavení katalyzátoru vysokým teplotám, přejde porézní vrstva na neporézní (alumina na α – aluminu) a elementární platinové kovy na jejich oxidy. Tím dochází k nenávratné ztrátě aktivního povrchu.

Jedním z rizik jsou také tzv. katalytické jedy, které způsobují chemickou deaktivaci katalytického povrchu. Mezi jedy je řazen fosfor, zinek a olovo, jež jsou součástí aditiv motorových olejů. Dále síra, která je stále součástí některých pohonných hmot.

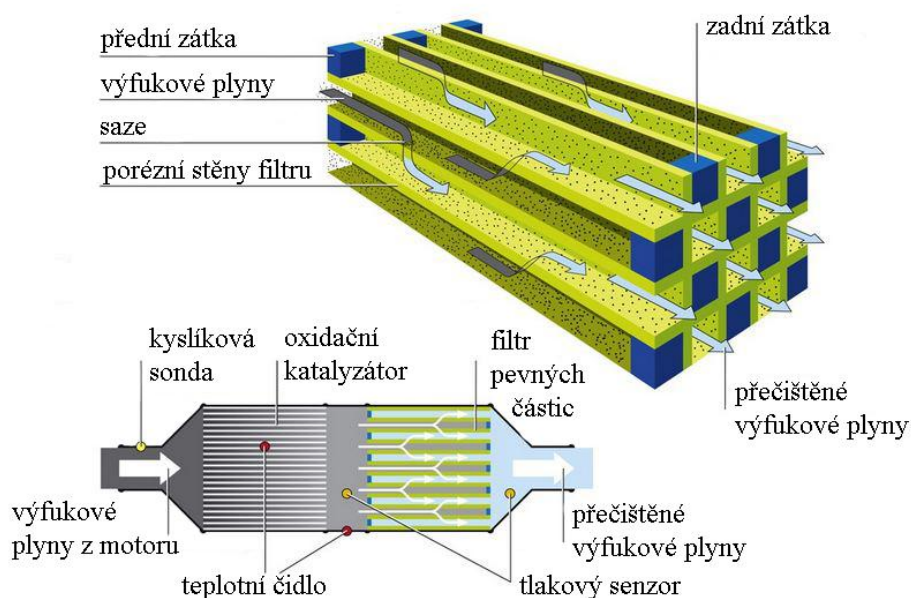
Katalytická vrstva byla v minulosti tvořena různými kombinacemi poměrů platiny, palladia či rhodia, dle pohybující se ceny těchto kovů na trhu. Platina se v katalyzátorech vyskytuje nejčastěji v podobě hexachloroplatičité kyseliny ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), palladium ve formě chloridu palladnatého (PdCl_2) a rhodium jako chlorid rhoditý (RhCl_3).

Existuje několik typů automobilových katalyzátorů, které se vyvíjely postupem času a jsou závislé na typu motoru. Obecně lze říci, že se v katalyzátorech využívá směsi Pt – Rh nebo Pd – Rh (redukční část) a Pt – Pd (oxidační část), nebo směs všech tří složek. V praxi se katalyzátory dělí na oxidační (neboli dvoucestné) a třicestné. Názvy jsou odvozeny dle počtu hlavních složek výfukových plynů, které jsou schopny efektivně eliminovat.

Novinkou pro automobily s velkým výkonem je použití katalytických nosičů, které jsou vyrobeny válcováním do tvaru tenkých fólií, jež jsou potaženy katalytickou vrstvou. Výhoda těchto fólií je nízký protitlak, což zvyšuje výkon vozidla a lze jej přímo navařit k výfukovému potrubí aut.

Obecným problémem katalyzátorů jsou tzv. studené starty. Aby se zabránilo úniku emisí v době před dosažením optimální provozní teploty, jsou u novějších typů katalyzátorů používány zeolity. Zeolity jsou schopny zachytit CO i C_mH_n v době, kdy oxidace nemá vysokou účinnost. Po dosažení vyšších teplot jsou polutanty ze zeolitů desorbovány a následně oxidovány.

Součástí výfukového potrubí jsou také, především u vozidel s dieselovým motorem, ale i u vozidel s benzínovým motorem, filtry tuhých částic, jejichž cílem je zachytit saze i částice spadající do skupin PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ [4, 13, 14, 15].



Obr. 4: Schéma oxidacího katalyzátoru a struktura filtru pevných částic [16].

2.2.2.1. Oxidační katalyzátory

Vývojově starší oxidační katalyzátor, nazývaný také dvoucestný, je obecně první používaný katalyzátor. Oxidační katalyzátor obsahuje pouze směs platiny a palladia. Je schopen oxidovat dvě ze tří hlavních složek výfukových plynů (CO , C_mH_n) za dostatečného množství kyslíku ve spalínách. Dříve byl oxidační katalyzátor požíván jak u vozidel s benzínovým motorem tak u vozidel s dieselovým motorem. Značné zlepšení bylo pozorováno u emisí CO a C_mH_n , ovšem bez jakéhokoli efektu na emise NO_x .

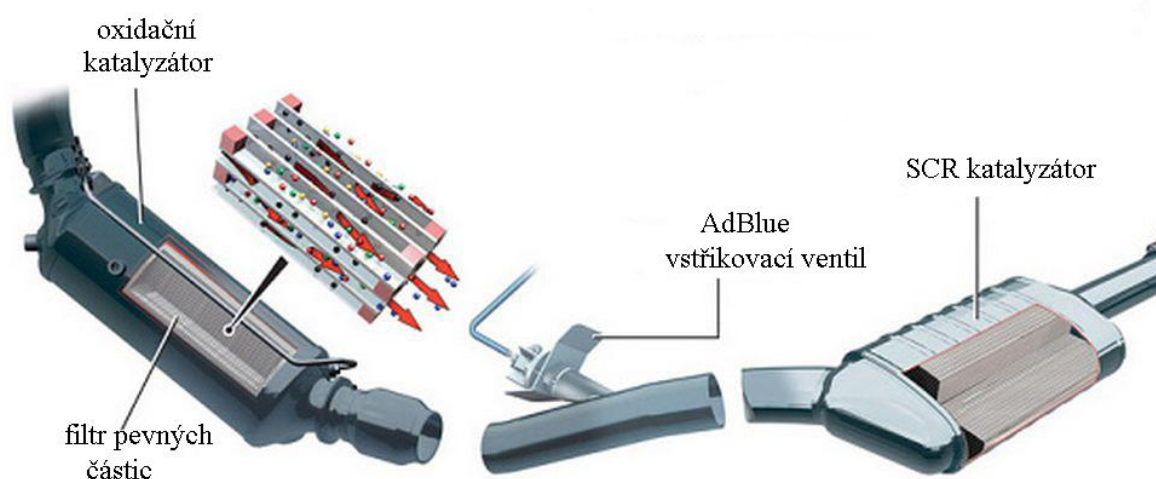
V současné době je oxidační katalyzátor používán výhradně u vozidel s dieselovým (vznětovým) motorem. V tradičních benzínových motorech se směs paliva spaluje vždy za dostatku kyslíku, ale v dieselových motorech je kyslíku vždy přebytek, což hraje důležitou roli v oxidační části katalyzátoru [13].

Vzniklé NO_x jsou redukovány nejčastěji dvěma způsoby. První variantou redukce oxidů dusíku je samotný spalovací proces s následnou recirkulací spalín. Ochlazené výfukové plyny jsou přiváděny zpět do motoru, kde se opětovně účastní spalovacího procesu, a tím je dosaženo snížení celkových emisí [17].

2.2.2.2. Katalyzátor SRC (Selective catalytic reaction)

Druhým způsobem odstranění NO_x u vozidel s dieselovým motorem je oxidační katalyzátor modifikovaný metodou AdBlue.

Principem katalyzátoru SRC je snížení množství produkovaného NO_x pomocí působení metody AdBlue. Metoda AdBlue spočívá v nástřiku přesného množství vodného roztoku močoviny o koncentraci 32,5 obj. % na povrch přídavného katalytického nosiče s vrstvou Ti, W a V, kde se vytvoří vrstva amoniaku. Ten vyvolá upřednostněnou redukci oxidů dusíku na plynný dusík a vodu. Množství vstřikovaného roztoku močoviny musí být velmi přesné, aby bylo zabráněno nežádoucímu úniku dráždivého amoniaku [18].



Obr. 5: Schéma zapojení SCR katalyzátoru [19].

2.2.2.3. Řízený trojcestný katalyzátor

První trojcestné katalyzátory začaly být vyráběny od roku 1980. V současné době je tento typ katalyzátoru nejhojněji využíván u vozidel s benzínovým (zážehovým) motorem,

nicméně lze jej použít i u vozidel s dieselovým motorem. Je schopen eliminovat všechny tři hlavní složky výfukových plynů jak CO , C_mH_n tak i NO_x .

Nejprve jsou redukovány oxidy dusíku na plynný dusík a kyslík pomocí redukční vrstvy tvořené směsí rhodium – platina nebo rhodium – palladium, což je kombinace používaná častěji během posledních let u moderních typů katalyzátorů. Poté prochází přes oxidační část katalytické vrstvy, kde probíhá oxidace uhlovodíků i oxidu uhelnatého na oxid uhličitý a vodní páru za přítomnosti směsi palladium – platina. Fyzické rozdělení do dvou na sebe navazujících katalytických vrstev zvyšuje celkový výkon a prodlužuje životnost katalyzátoru. Nicméně skutečný poměr Pd, Pt, Rh se liší u různých výrobců a podléhá aktuální ceně těchto kovů.

Správná funkce katalyzátoru je závislá na poměru vzduchu a paliva vstupujícího do motoru. Motory s dávkováním paliva jsou vybaveny tzv. lambda sondou, což je počítačově řízená jednotka nastavující optimální poměr palivo – vzduch. Uvádí se, že trojcestným katalyzátorem je odstraněno až 97 % uhlovodíků, 96 % oxidu uhelnatého a 90 % oxidů dusíku [12, 13, 17].

2.2.2.4. Kombinovaný katalyzátor

V současné době je testován a vyvíjen kombinovaný katalytický systém, který má za úkol sloučit několik katalytických systémů do jednoho, aby redukce polutantů z výfukových plynů byla co nejúčinnější a zároveň bylo co nejmenší prostorové uspořádání. Jedná se o sloučení oxidačního katalyzátoru, filtru pevných částic a SRC katalyzátoru. Tento kombinovaný katalyzátor by našel uplatnění především u těžkých nákladních aut s dieselovým motorem.

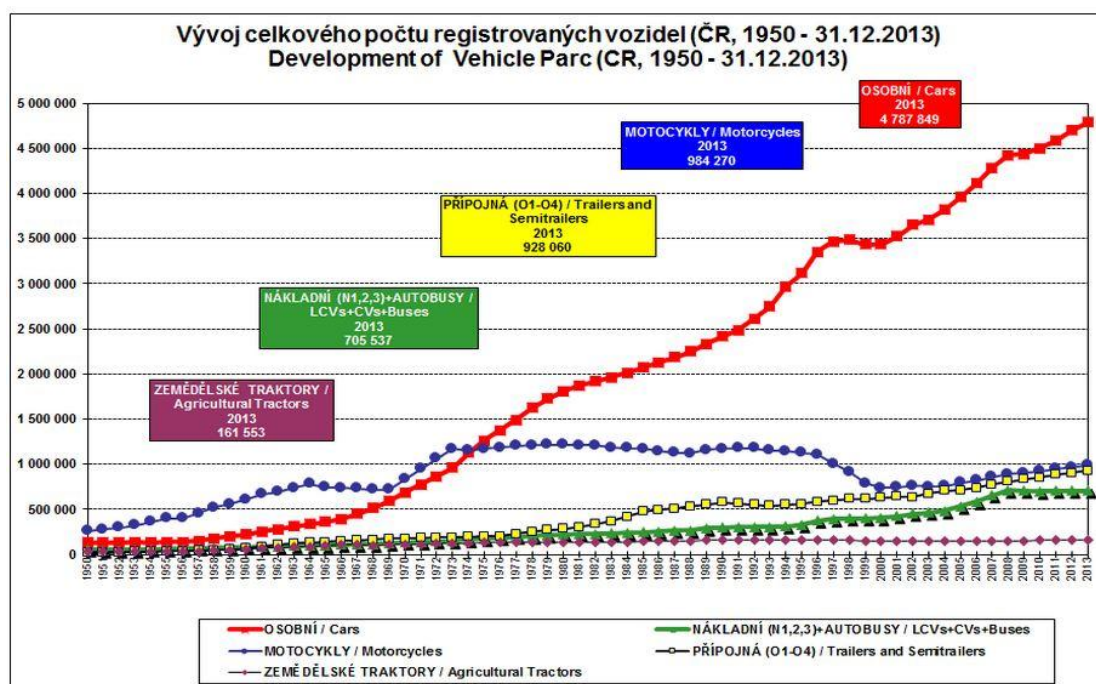
Výfukové plyny by nejprve procházely skrz směs platina – palladium v oxidační části katalyzátoru, kde dojde k oxidaci především CO a C_mH_n . Dále budou spaliny pokračovat přes filtr pevných částic k selektivně katalytické části, kde dojde k redukci NO_x na N_2 [13].

2.2.3. Doprava v České republice

Doprava je považována za jednoho z největších znečišťovatelů životního prostředí. Jen v České republice je v současné době registrováno něco přes 4,7 miliónů osobních automobilů [20].

Složení i množství automobilových emisí se v průběhu času mění. Zásadní změnou bylo zastavení prodeje olovnatých benzínů (k 1. 1. 2001), dále nárůstem vozidel vybavených katalyzátorem i různé technické a konstrukční modernizace spalovacích motorů. Kvantitativní i kvalitativní složení emisí je ovlivňováno převážně zavedenými EURO emisními limity.

Emisní normy EURO jsou závazně platné ve všech zemích Evropské unie a stanovují limitní hodnoty výfukových exhalací. První norma EURO 1 vešla v platnost roku 1992. Česká republika, ačkoliv se stala členskou zemí až v roce 2004, přijala normy EURO již od roku 1993. Limitní hodnoty jsou uváděny v $\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ a vztahují se k emisím oxidu uhelnatého (CO), uhlovodíků (C_mH_n), oxidů dusíku (NO_x) a množství pevných částic (PM). Normy se nevztahují na oxid uhličitý (CO_2), siřné sloučeniny a jiné znečišťující složky výfukových plynů. Norma zahrnuje limity dle několika kategorií a to pro osobní a lehké užitkové automobily (normy jsou číslovány arabskými číslicemi) a pro nákladní automobily a autobusy (normy označované římskými číslicemi). Limity se vztahují pouze na vozidla nově uváděná na trh. Existuje již šest norem EURO 1 (1992), EURO 2 (1996), EURO 3 (2000), EURO 4 (2005), EURO 5 (2009) a nově EURO 6 (2014) [21].



Obr. 6: Vývoj celkového počtu registrovaných vozidel v České republice od roku 1950 do konce roku 2013 [20].

2.3. Palladium v životním prostředí

Palladium se přirozeně v zemské kůře vyskytuje jen ve stopových koncentracích. Hlavním zdrojem znečištění životního prostředí je automobilová doprava. S neustále se rozvíjejícím automobilovým průmyslem a narůstající dopravní infrastrukturou, roste také množství uvolněných platinových kovů z katalyzátorů motorových vozidel do prostředí. Přirozený koloběh platinových kovů je velmi omezen, ovšem narůstajícími emisemi antropogenního původu je koloběh těchto kovů do jisté míry narušen. Emise platinových kovů jsou z větší části soustředěny především v okolí dopravně frekventovaných silnic a v městských aglomeracích s hustou silniční dopravou. Nicméně prostřednictvím dálkového transportu dochází ke znečištění globálního charakteru [22, 23].

Výskyt platinových kovů závisí nejen na konkrétní koncentraci, ale také na formě výskytu, biologické dostupnosti, rozpustnosti i mobilitě kovů. Koncentrace PTK uvolněných z automobilových katalyzátorů se pohybují řádově v $\text{ng}\cdot\text{km}^{-1}$, v ovzduší $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, v silničním prachu, půdě, vegetaci a v těle živočichů v $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [4].

Ačkoliv jsou automobilové katalyzátory, elektronické součástky, zubní slitiny i další materiály obsahující palladium popř. jiné PTK z větší části recyklovány. Je možné, že některé produkty jsou nevhodně skládkovány, a i touto cestou může docházet ke kontaminaci životního prostředí platinovými kovy [7].

Určení množství PTK nacházejících se v životním prostředí prostřednictvím uvolnění z automobilových katalyzátorů lze realizovat několika způsoby. Jedním ze způsobů je jímání výfukových plynů, popř. jejich prosávání přes vhodný filtr. Druhým ze způsobů je stanovení konkrétních koncentrací kovů v různých složkách životního prostředí a následné porovnání hodnot s daty dopravní statistiky [4].

2.3.1. Emise palladia z automobilových katalyzátorů

Za provozu automobilu je aktivní povrch katalyzátoru namáhán jak chemicky (oxidačně – redukčními reakcemi) tak fyzikálně (mechanickou abrazí, vysokou teplotou). Platinové kovy jsou poměrně nově objevené mikroelementy, které se do životního prostředí dostávají převážně prostřednictvím automobilové dopravy. Uvolňování platinových kovů může být ovlivněno souhrou několika faktorů. Jízdní podmínky (rychlost jízdy, jízda ve městech stylem start – stop, teplotou výfukových plynů), typem motoru, popř. natankovaným palivem či stářím katalyzátoru. Byly zpozorovány trendy, čím více výkonný motor, tím více emisí PTK. Z experimentálního měření (Venezuela, 2008), na třicetných katalyzátorech aut různých výrobců vyplynulo, že s rostoucím počtem najetých kilometrů klesá množství emisí těchto kovů. Zhruba po 120 000 km pro Pt, po 72 000 km pro Pd a 35 000 km pro Rh nebylo uvolňování zmíněných kovů v měřitelném množství pomocí metody ICP – AES. Nicméně ani po těchto ujetých vzdálenostech nedochází k úplné ztrátě katalytické vrstvy z katalyzátorů. Při stylu jízdy, simulující jízdu po dálnici, při konstantní rychlosti $130 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ byly naměřeny vyšší emise Pt ve srovnání s rychlostí $80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$. Ze zmíněné závislosti pro platinu lze usuzovat, že popsáný trend platí jak pro palladium, tak pro rhodium [4, 24, 25].

Platinové kovy jsou emitovány v podobě rozptýlených kovových nanočástic adsorbovaných na částicích aluminu nebo jako elementární částice o velikosti nedosahující $0,3 \text{ } \mu\text{m}$. Společně s výfukovými plyny ulpívají na prachových částicích, stávají se součástí silničního prachu, jsou deponovány a vázány do půdy i na rostliny v bezprostředním okolí silnic. S vyhlídkou do blízké budoucnosti lze předpokládat, že kontaminace prostředí PTK bude narůstat s rostoucí frekvencí automobilové dopravy [4].

Nalezené koncentrace palladia, platiny i rhodia ve složkách životního prostředí je ovlivněno nejen hustotou silničního provozu dané lokality, vzdáleností od silnice, turbulencí vzduchu způsobenou projíždějícími vozidly či převládajícím směrem a silou větru, ale také klimatickými podmínkami, morfologií tamního terénu i přítomností překážek jako např. vyšší rostliny [14].

2.3.1.1. Identifikace velikosti emitovaných částic platinových kovů

Při identifikaci i monitoringu (Londýn, 2012) částic silničního prachu z dopravní komunikace, sedimentu odebraného z městského kanálu a popelu ze spalovny odpadních vod byly analyzovány platinové kovy, u kterých se předpokládal původ z automobilových katalyzátorů. Ve vzorcích silničního prachu byly pozorovány částice o velikosti $40 - 80 \text{ } \mu\text{m}$, na které byly navázány částice Pt, Pd nebo Rh s rozměrem menším než $0,3 \text{ } \mu\text{m}$. Ve vzorcích silničního prachu byl zjištěn největší obsah PTK ze vzorků analyzovaných v této studii. V sedimentu byly objeveny částice s průměrnou velikostí $25 \text{ } \mu\text{m}$, na kterých bylo zachyceno palladium a v menší míře rhodium. Analýza naznačuje, že jakmile byl prach ze silnice smyt, začaly se fragmenty rozpadat, došlo k oddělení platinového kovu od nosné částice. V popelu odpadních vod dosahovaly částice průměrné velikosti $20 \text{ } \mu\text{m}$ a obsahovaly částice platiny o velikosti menší než $3 \text{ } \mu\text{m}$. Celková analýza potvrdila výskyt částic platinových kovů ve dvou formách. Buď jsou vázány na nosné částici tzv. „washcoat“, nebo se vyskytují v podobě elementárních kovových nanočástic [15].

2.3.2. Palladium ve vybraných matricích

Nespočet studií prokazuje nálezy platiny v různých složkách životního prostředí. Nicméně význam výskytu palladia a rhodia roste a mnoho studií zabývajících se touto problematikou zdůrazňuje důležitost monitoringu všech platinových kovů [26].

Koncentrace palladia byla nalezena v půdě, silničním prachu, atmosférickém aerosolu, rostlinách i ve vodním ekosystému a říčních sedimentech.

Ze vzorkování půdy v různých vzdálenostech a hloubkách vyplynulo, že s rostoucí vzdáleností od místa způsobujícího kontaminaci (konkrétně frekventovaného dopravního úseku rychlostní silnice v Německu, 1998) klesá obsah kovu ve vzorcích. Stejný trend byl zpozorován s rostoucí hloubkou odebíraných vzorků [24]. Palladium bylo dokonce nalezeno v půdě v hloubce 12 – 16 cm pod povrchem, zatímco Pt a Rh byly stanoveny pouze ve vzorcích půdy o maximální hloubce 0 – 8 cm [27]. Studie probíhající v Praze a Ostravě, kde byla analyzována půda z městských parků, prokázala vyšší nálezy v centru těchto měst. To je přisuzováno stylu „start – stop“ jízdy automobilů. Dále byly zjištěny nižší nálezy pod korunami stromů v porovnání se vzorky odebranými mimo dosah stromů [28].

Vzorkování aerosolů a analýza jejich složení hraje podstatnou roli ve vztahu k lidskému zdraví. Platinové kovy, které jsou součástí atmosférických aerosolů, představují částice o rozměrech menších než 10 μm . Tyto částice mohou snadno proniknout do těla jedince dýchacími cestami a ulpět na vlhkých stěnách sliznic. Vzorkování poléťavého prachu (částic PM_{10}) i aerosolů (částic $\text{PM}_{2,5}$) je prováděno prosáváním vzduchu skrz filtry tvořené slisovanými skleněnými nebo křemennými vlákny. Konkrétně v Brně (2007) bylo prováděno měření, kdy během 24 hodin po prosátí 5 m^3 vzduchu bylo naměřeno 32,4 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ palladia. Ostatní velká města Evropy nejsou výjimkou, naměřené hodnoty (2009) PM_{10} a $\text{PM}_{2,5}$ s obsahem palladia se pohybují řádově v jednotkách až desítkách $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$. Obecně se uvádí, že atmosférický aerosol je tvořen ze 43 % anorganickými ionty, 19 % organickými sloučeninami, 19 % vzdušnou vlhkostí, 15 % saze a zbylé 4 % tvoří sloučeniny obsahující kov [4, 29, 30].

Do vodního ekosystému se palladium může dostat prostřednictvím splašků z dopravních komunikací, z průmyslových oblastí (galvanický odpad ze šperkařství, zubní slitiny, elektronický odpad), z výzkumných či klinických zařízení. Jsou známy studie prokazující přítomnost palladia ve vodách říčních i mořských, také říčních sedimentech a v kalech z čistíren odpadních vod. V souvislosti s monitoringem vodních ekosystémů byla u palladia a platiny zpozorována výrazná sedimentační aktivita. Koncentrace palladia naměřená ve vodním prostředí (jednotky až desítky $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$) je sice nižší v porovnání s koncentracemi vyskytujícími se v ostatních složkách životního prostředí, nicméně bioakumulační vlastnosti a dostupnost tohoto kovu ve vodním prostředí je značná [14].

Významnou skupinou sledovaných znečištěných složek životního prostředí jsou rostliny. Mnoho studií využívá rostliny jak k pasivnímu (trávy, kůry stromů v bezprostřední blízkosti dopravních komunikací) tak k aktivnímu (mechy, lišejníky) monitoringu množství PTK. Obecně jsou rostliny označovány jako efektivní substráty pro sběr atmosférických polutantů, zejména těžkých kovů [14].

Nálezů platinových kovů v bezprostřední blízkosti frekventovaných dopravních komunikací či průmyslových aglomerací je mnoho. Je třeba zmínit, že výskyt platinových kovů byl prokázán i na zcela odlehlých, doslova nedotčených místech. Pomocí dálkového transportu a pohybem vzdušných proudů dochází ke znečišťování širšího i dalekého okolí.

Zvýšená koncentrace PTK byla nalezena ve vzorcích sněhu a ledu z Grónska, ale také na nejvyšší hoře Alp (Mont Blanc) [14].

2.3.3. Bioakumulace

Platinové kovy jsou uvolňovány z automobilových katalyzátorů ve formě elementárních kovových částic nebo jako oxidy. Čím více jsou rozpustné v životním prostředí, tím více se stávají mobilnější a biodostupnější. Uvádí se, že rozpustnost je u Pt okolo 10 %, pro Pd a Rh se udává až 50 %. Z experimentálního měření silničního prachu dokonce vyplynulo, že 35 % z celkového množství palladia bylo rozpuštěno při pH 3. Zatímco z celkového množství Rh bylo rozpuštěno 1,2 % a Pt 0,5 %. Po vstupu do prostředí mohou platinové kovy působením tzv. sideroforů (látky produkované mikroorganismy i rostlinami za účelem zvýšení dostupnosti železa), mobilních komplexů, huminových látek, EDTA, organických látek, tvořit komplexní sloučeniny rozpustné ve vodě nebo v tucích, čímž se zvýší jejich dostupnost pro různé složky životního prostředí [22, 30].

Dle rozdělovacího koeficientu oktanol – voda, vyjadřující míru bioakumulace bylo v jedné studii provedeno experimentální měření posuzující vliv komplexotvorných látek (L – methionin, thiomočovina, EDTA, huminové látky a žlučové sloučeniny) na platinové kovy. Výsledkem bylo zjištění, že L – methionin a thiomočovina snižovaly rozpustnost v tucích, naopak přítomnost EDTA, huminových látek a žlučové sloučeniny zvyšovaly rozpustnost PTK v nepolární oktanolové fázi [31].

Řada $Pd > Pt \geq Rh$, která byla sestavena při zkoumání biodostupnosti pomocí transformačního koeficientu (TC), jež udává poměr mezi koncentrací kovu v rostlině a v půdě, ze které rostlina vyrůstá, potvrzuje, že palladium je v porovnání s platinou či rhodiem považováno za nejvíce rozpustné, mobilní a má největší potenciál vstřebávat se do živých organismů. V rostlinách bylo nejvíce palladia naměřeno v kořenovém systému. Z dostupných zdrojů vyplývá, že zejména Pd je do biologických materiálů transformováno prostřednictvím kořenů vazbou na síru bohaté nízkomolekulární látky. U živočichů bylo palladia nejvíce obsaženo v tělních tekutinách a u ptáků na peří. Tímto tématem se zabývalo několik studií, jež zkoumaly vlivy silničního prachu na uměle připravené tělní tekutiny nebo trávicí trakt. Nezávazně na tomto zjištění byla uskutečněna studie prokazující, že ve větší míře probíhá příjem PTK prostřednictvím dýchání (36 % pro Pt) v porovnání s trávením (17 % pro Pt). Výsledkem bylo zjištění, že převážná většina biodostupných PTK pochází ze silničního prachu, a tedy z emisí automobilové dopravy [4, 14, 32].

Diskuze, zda je palladium schopno tvorby methylových sloučenin, zatím nemají závěr. Palladium není biologicky rozložitelné a dosud nebyly nalezeny důkazy o výskytu stabilní formy methyl derivátu tohoto kovu [7].

2.3.4. Zdravotní rizika způsobená palladiem

Na rozdíl od velké skupiny již známých toxických kovů vyskytujících se v životním prostředí působením antropogenní činnosti, informace o palladiu nejsou zatím zcela zřetelné. Mnoho tvrzení vyplývá z krátkodobých experimentálních měření, ovšem zatím scházejí kvalitní dlouhodobé monitorovací studie, které by mohly potvrdit či vyvrátit možnost chronického působení malých množství [14, 30].

Lidé se s palladiem mohou dostat do styku nejčastěji prostřednictvím šperků, pomůcek v zubním lékařství, inhalací kontaminovaného poléťavého prachu emitovaného

automobilovou dopravou, v oblastech těžby či v průmyslu, kde je s palladiem manipulováno. Dosud je této problematice věnovaná jen nepatrná pozornost. Někteří vědci se domnívají, že rizika mohou být způsobena zejména na chronické či subchronické úrovni.

Epidemiologická studie Světové zdravotnické organizace WHO (2002) uvádí, že ionty palladia jsou řazeny k nejčastějším senzibilizátorům mezi kovy, konkrétně druhé v pořadí za niklem. Palladium s niklem tvoří tzv. kříženou citlivost. První zmínky o alergické kontaktní dermatitidě způsobené palladiem pochází z roku 1950. Provedený výzkum u pacientů s alergickou reakcí na palladium potvrdil, že se vyskytuje téměř vždy společně s alergickou reakcí na nikl. Jedním z faktů podobnosti vlivů a působení je přiřazen geometrickému uspořádání sloučenin Ni a Pd. Oba kovy zaujímají čtvercově planární strukturu, na rozdíl např. od Co, který tvoří tetraedrické a Cr, jež tvoří oktaedrické struktury. Studie snažící se zjistit přecitlivělost pacientů na zmíněné kovy, případně jiné kovy, se provádí pomocí náplastových testů. Z dostupné literatury a zveřejněných dat vyplývá, že výskyt alergické reakce na Pd se častěji projevuje u žen a méně u mužů. Což je zdůvodňováno častějším nošením šperků ženami. U pacientů s dentálními problémy nebyla prokázána vyšší citlivost u jednoho z pohlaví. V průběhu pozorování dále vyplynul častější nálezy přecitlivění u pacientů s dentálními než s kožními problémy. Na základě vzorků slin klinické studie bylo prokázáno, že čištění zubů a používání zubní pasty může napomáhat uvolňování Pd. Palladium a jeho sloučeniny mohou způsobovat zdravotní komplikace, alergické reakce, astma, nevolnost, padání vlasů, kožní i oční podráždění či jiné autoimunitní poruchy, dosud ovšem kromě alergické kontaktní dermatitidy nebylo zjištěno, který z příznaků je nejčastější. Obecně vzato dvě nezávislé studie naznačily rostoucí trend výskytu alergických reakcí na palladium. Z celkového pohledu nejsou zatím klinické nálezy významné [7, 33, 34].

Ke zjištění vlivu emisí z automobilové dopravy na zdraví osob bylo provedeno experimentální měření v kontrolních laboratorních podmínkách. Výsledkem tohoto měření bylo zjištění, že 70 % emitovaných částic z automobilových katalyzátorů jsou větší než $10,2\ \mu\text{m}$ a 6 % částic jsou menší než $0,3\ \mu\text{m}$, částice o tak malých rozměrech mohou být vdechnuty a proniknout hluboko do plic. Právě těmito velmi jemným prachovým částicím je ve velkých městských aglomeracích a zatížených průmyslových zónách připisována zvýšená úmrtnost i narůstající počet nemocných, zejména rizikových a více zranitelných skupin populace, do kterých spadají starší lidé, děti, lidé s oslabenou plicní či srdeční činností [4].

S výše zmíněnou problematikou lze spojit i laboratorní testy, jež se snažily objasnit vliv PTK na zdraví lidí prostřednictvím rozpuštění v uměle připravených tělních tekutinách. Po vdechnutí reagují PTK s chloridy, které jsou obsaženy jak v plicích, tak v trávicích tekutinách. Dojde k tvorbě halogenovaných komplexních sloučenin obsahující PTK, jež mají větší potenciál vyvolat poškození některých buněk. Halogenované sloučeniny tohoto charakteru prokázaly toxicitu za laboratorních podmínek, dosud ovšem nejsou známy toxické účinky na člověku [30].

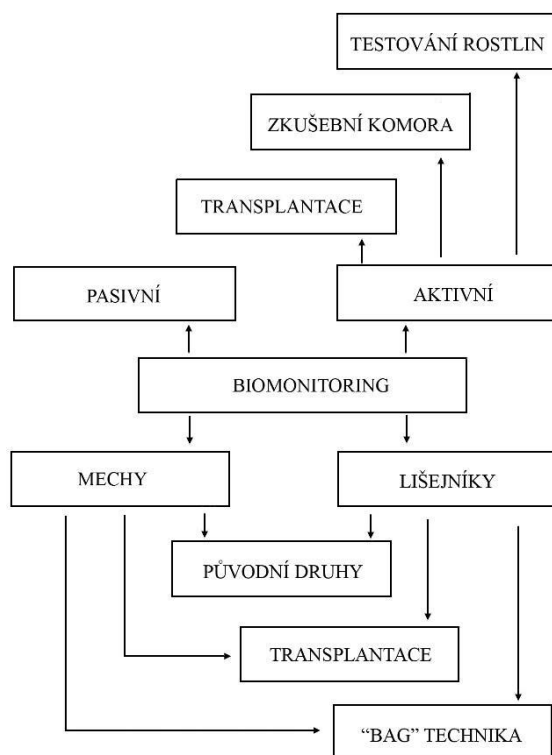
Studie vlivu PdCl_2 a RhCl_3 na myších prostřednictvím pitné vody poukázala na možnou karcinogenitu, ale výsledky této studie byly zpochybněny z důvodu metodologických nedostatků [35].

2.4. Biomonitoring pomocí bioindikátorů

V obecném slova smyslu může být biomonitoring definován jako použití biologických organismů nebo materiálu k získání informací o různých vlastnostech biosféry.

Monitorování okolí pomocí biomonitorovacích prostředků bývá stále více populární. Nevyžaduje vysoké ekonomické ani technické náklady na provoz či údržbu. Získaná data vypovídají přítomnost zdroje nebo konkrétních emisí, které se stávají středem zájmu. Pro hodnocení prostorové i časové reprezentativnosti vzorkování je nutné provádět dlouhodobé pozorování na dostatečném počtu míst [36]. Koncentrace složek znečišťujících životní prostředí jsou obvykle měřeny plně nebo poloautomatickými přístroji, nicméně navzdory přesnosti měření neposkytují informace o biologické dostupnosti či účincích na biologický materiál [37].

Bioindikátorem je živý organismus, dle jehož výskytu je hodnoceno (indikováno) dané prostředí. Obecně lze bioindikátory rozdělit na pasivní (v původním stanovišti) a aktivní (expoziční – úmyslné vystavení imisím), nebo na akumulční a reakční. Biomonitoring může být založen buď na optických efektech (změna chování, změna morfologické stavby) nebo na chemických i fyzikálních aspektech (změna aktivity enzymatických systémů, změna fotosyntézy, schopnost akumulace znečišťující látky v tkáni). Bioindikátory schopné akumulace polutantů, pracují v závislosti na příjmu (potrava, difúze z prostředí) – výdeji (vyučování, eliminace) z a do životního prostředí. Některé z nich jsou schopny obsahovat více tamních polutantů, než jsou detekovány v půdě, vodě či ovzduší [38, 39].



Obr. 7: Obecné schéma dělení technik biomonitoringu a využití různých materiálů i způsobů uplatnění bioindikátorů [40].

Mezi nejčastěji používané bioindikátory pro stanovení míry znečištění prostředí těžkými kovy jsou řazeny mechy, lišejníky, kapradiny, tráva, kůra stromů, jehličí [37, 40, 41].

Ve studiích zaměřených konkrétně na monitoring biodostupnosti PTK, jež byly prováděny za laboratorních podmínek, byly použity např. zelené řasy (*Chlorella vulgaris*), pekařské droždí (*Saccharomyces cerevisiae*) [42], beruška vodní (*Asellus aquaticus*) [43], úhoř evropský (*Anguilla anguilla*) [44]. Všechny tyto laboratorní testy prokázaly biodostupnost a akumulační schopnost palladia v živé hmotě prostřednictvím vodního prostředí.

2.4.1. Lišejníky jako bioindikátory

Mechy a lišejníky začaly být používány zejména od 50. let 20. století, kdy byly používány zejména k monitorování kyselých depozic dusíku a síry. Zejména lišejníky jsou velmi citlivé na látky obsahující sirné sloučeniny. Po jaderné havárii v Černobyli byly používány s dalšími rostlinnými druhy za účelem posouzení stavu atmosféry a depozic radionuklidů. Dnes jsou lišejníky a mechy jedny z nejvíce využívaných biomonitorovacích prostředků pro sledování atmosférických polutantů [36, 45].

Lišejníky jsou považované za výsledek symbiotického souznění hub (mykobiont) a řas (fotobiont) popř. sinic (cyanobiont). Fotobiont nebo cyanobiont obstarává tvorbu nutrientů a obsahuje chlorofyl. Mykobiont dodává řase vodu s rozpuštěnými živinami a minerály.

Z anatomického hlediska stavby stélky můžeme lišejníky dělit na homeomerické a heteromerické. Rozdílem ve struktuře stélky je rozmístění fotobionta a mykobionta ve stélce. V homeomerické stélce jsou oba zástupci rovnoměrně rozmístěni. Ve stélce heteromerické se fotobiont nachází v tzv. řasové vrstvě. Tvar heteromerických stélek určuje mykobiont, tvar homeomerické stélky určuje spíše fotobiont. Základní morfologické stavby stélky lišejníků jsou keříčkovitá (lišejník tvoří malé keříčky, k podkladu je upevněn většinou v jednom bodě), lupenitá (lišejník je upnut k podkladu více body, ale ne zcela celým povrchem, tvoří všelijak zahnuté laloky) a korovitá (celým povrchem stélky ulpívá k podkladu, netvoří žádné lístky ani laloky) [46].



Obr. 8: Základní morfologické typy lišejníkových stélek. Zleva stélka keříčkovitá (*Dutohlávka sobí*), stélka lupenitá (*Terčovka bublinatá*) a stélka korovitá (*Mapovník zeměpisný*) [47].

Ačkoliv přijímají vodu celým povrchem stélky, sami lišejníky nejsou schopni aktivní regulace příjmu vody či zadržení vody. Jsou považovány za poikilohydrické organismy, jež jsou schopny za nepříznivých podmínek pro život přejít do latentního stavu. Nejčastěji přežívají v dehydrovaném stavu. V období latence jsou fotosyntetické a veškeré metabolické procesy téměř neaktivní. V dehydrovaném stavu jsou schopny přežít období i několika měsíců bez viditelného poškození. Mají však výjimečnou schopnost, po příjmu vody původně

suchou stélkou velmi rychle aktivují fyziologické procesy. Po rehydrataci jsou schopny obnovit fotosyntézu i během několika vteřin [48, 49].

Lišejníky jsou nižší, trvalé rostliny, které si zachovávají jednotnou morfologii po celý rok a rostou jen velmi pomalu. Ačkoliv dokáží přežívat i v extrémních přírodních podmínkách, ve skutečnosti jsou to organismy náchylné na čistotu prostředí. Většina z nich je velmi citlivá na kyselé deště, nadměrné prachové depozice či jiné polutanty [50]. Jejich povrch není pokryt kutikulou ani jiným ochranným prvkem, což je jedním z faktů, proč jsou schopny adsorbovat celým povrchem [39].

Akumulace polutantů v lišejnících závisí na mnoha faktorech. Je třeba zohlednit dostupnost, charakteristiku rostliny, druh, stáří, její kondici, reprodukci, ale také parametry jako je teplota, vlhkost a další. Obecně lze mechanismus adsorpce kovů na lišejník popsat třemi způsoby:

- mezibuněčná adsorpce pomocí procesu výměny,
- mezibuněčná akumulace,
- zachycení částic obsahujících kov.

I přes pokus o poznání vazebného procesu, interakce mezi lišejníkem a kovem, při použití různých analytických technik jako je nukleární magnetická resonance, elektron paramagnetická resonance i luminiscence, nebyla tato problematika zcela objasněna [39].

2.4.2. Metoda „bag monitoring“

Technika „bag“ se skládá z bioindikátoru, který je umístěn do polyethylenové prodyšné sítě, je vytvořena tzv. taška. Taška je v podstatě verze aktivního biomonitorovacího zařízení, je vhodná jak pro suchou, tak mokrou depozici. Používá se především pro mechy a lišejníky. Nevýhodou je tendence k vysychání, což závisí na podmínkách prostředí nebo lze připravit přírodní či uměle vlhčený substrát. Takto připravené vzorkovače nevyžadují speciální zacházení. Mohou se připevnit k jakémukoli předmětu venku i uvnitř (průmyslová hala). Nejčastěji je této metody využíváno k zachycení poléťavého prachu i aerosolů, ale také k depozici kovů či jiných znečišťujících látek v městských a průmyslových oblastech. Schopnost akumulace bioindikátoru je závislá na době expozice [40].

2.5. Metody stanovení palladia

Pro stanovení palladia ve složkách životního prostředí je zapotřebí vysoce citlivých a selektivních technik. Mezi nejčastěji používané metody je řazena plamenová atomová absorpční spektrometrie (F – AAS), elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ET – AAS), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – AES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS), neutronová aktivační analýza (NAA), X – ray fluorescenční spektrometrie [51].

2.5.1. Předúprava, zakoncentrování a separace palladia

Platinové kovy, obsažené ve vzorcích životního prostředí, se vyskytují jen ve stopovém množství. Ve většině případů není možné přímé stanovení těchto kovů, a proto je třeba použít jednu z tzv. separačních metod. Separací metody slouží k zakoncentrování a předčištění

daného vzorku, před možnými rušivými interferencemi z mnohdy komplikované matrice. K separaci palladia lze použít selektivní srážení, extrakční metodu kapalina – kapalina, extrakci pevnou fází nebo iontovou výměnu a rozdělovací chromatografií [52].

2.5.2. Extrakce tuhou fází – SPE (Solid Phase Extraction)

Extrakce tuhou fází je separační metoda. Principem metody SPE je několik po sobě jdoucích kroků, jejímž cílem je zakoncentrování analytu na pevné fázi (sorbentu). Konstrukce zařízení se skládá z plastové kolony kruhového profilu (různé velikosti a tvaru, dle výrobce), ve které se nachází vrstva pevného sorbentu ohraničená z obou stran fritou, aby nedocházelo k vymývání sorbentu. Další součástí aparatury je nasávací a odsávací zařízení s jímací nádobou, nebo taky může být on-line propojena s analytickým přístrojem.

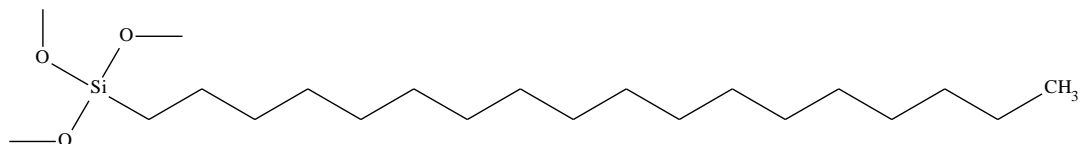
První fází je kondicionace sorbentu vhodným činidlem, dochází ke smočení sorbentu a vytlačení vzduchu. Následuje promytí kolony roztokem vzorku. Rychlost průtoku musí být dostatečně nízká, aby docházelo ke kvantitativnímu zachytávání analytu. Třetím krokem je promytí kolony vhodným rozpouštědlem, nesmí docházet k vyplavení analytu, avšak k odstranění potenciálně zachycených nežádoucích látek. V tomto kroku může být místo promytí použito prosátí kolony vzduchem (sušení). Posledním krokem je promytí kolony vhodným činidlem, které způsobí kvantitativní vyplavení analytu. Tento krok, zvaný eluce, musí být proveden vhodným množstvím rozpouštědla nebo elučního činidla a je nutné jej jímát od samého počátku. Pro správnou volbu systému SPE je nutné volit vhodné kombinace sorbentu, rozpouštědel a elučního činidla vzhledem k analyzované látce [53].

K separaci palladia jsou nejčastěji používány pevné sorbenty jako modifikované polymerní pryskyřice, Amberlity, polyuretanové pěny, aktivní uhlí, modifikovaný silikagel C18 [51].

2.5.2.1. Silikagel C18

Silikagel je nejvíce využívaným polárním sorbentem. Aktivními centry silikagelu jsou silanolové neboli hydroxylové skupiny ($\text{Si}-\text{OH}$). Mohou tvořit vazby jednoduché, izolované, dvojité nebo mohou uzavírat se sousední skupinou vazbu vodíkovým můstkem. Toto rozmístění skupin se odvíjí od způsobu zpracování silikagelu. Povrch silikagelu je slabě kyselé, k poškození silikagelu dochází při styku s roztokem, jehož pH přesahuje hodnotu 8,0 [54].

Silikagel C18 zachycuje organokovové sloučeniny prostřednictvím možných hydrofobních interakcí. Díky svému hydrofobnímu charakteru není vhodný pro zachyt kovů. V případě separace kovových prvků pomocí silikagelu C18 je nutná přítomnost chelatačního činidla. Hydrofobní část chelatačního činidla vytvoří interakci s hydrofobní částí sorbentu, dojde k zachycení na sorbentu a současně funkční skupina činidla zajistí vznik komplexu s kovem [55].

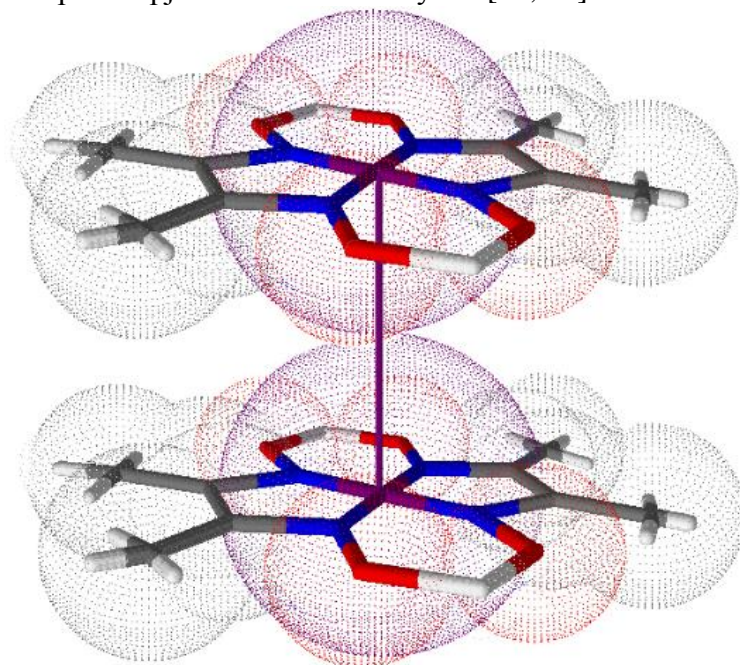


Obr. 9: Struktura sorbentu silikagel C18 [55].

2.5.2.2. Diacetyldioxim (DMG)

Dioximy jsou považovány za činidla s nejvyšší selektivitou. Diacetyldioxim tvoří stabilní komplexy se všemi $3d^5 - 3d^{10}$ kovy např. s mědí hnědo – červený, s Fe^{2+} červený, s Co^{2+} hnědý. Všechny tyto komplexy jsou rozpustné ve vodě. Diacetyldioxim je vysoce selektivní pro nikl (II) a palladium (II). Palladium, jako jediný kov ze skupiny platinových kovů, se s DMG sráží v přítomnosti HCl a vytváří žlutou sraženinu v podobě komplexu $\text{Pd}(\text{DMG})_2$. Daný komplex palladia je nerozpustný ve vodě, ale rozpouští se v přítomnosti amoniaku. Jako jediný z komplexů vzniká komplex palladnatý již při malém množství minerální kyseliny a jako jediný tvoří s DMG stálou sraženinu v prostředí $\text{pH} = 1$.

Struktura komplexů diacetyldioximu byla zaznamenána pomocí infračervené spektrometrie a rentgenové analýzy. Komplexy zaujímají čtvercově planární strukturu, kde dva ligandy jsou propojeny silnou intramolekulární vodíkovou vazbou, která komplex stabilizuje v poměru 1:2 kov:ligand. Data z rentgenové difrakce určily, že v případě komplexů niklu, palladia, platiny a zlata je molekula propojena vazbou kov – kov v pevném stavu. Zatímco v případě mědi je molekula komplexu spjata vazbou kov – kyslík [52, 56].



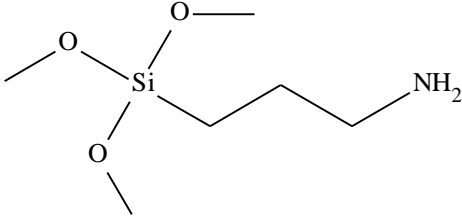
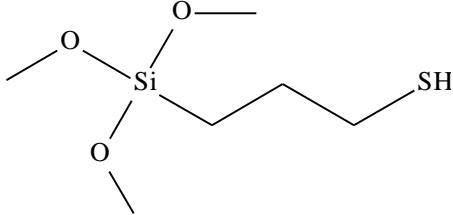
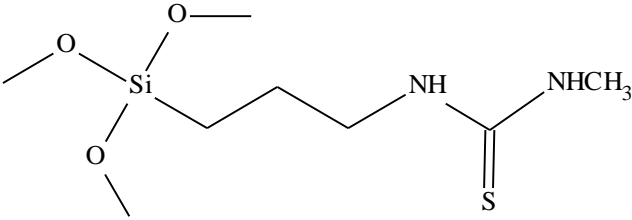
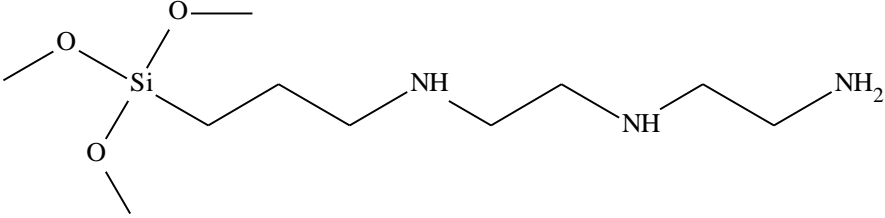
Obr. 10: Model struktury a prostorového uspořádání palladnato diacetyldioximového komplexu.

2.5.2.3. QuadraSil®

QuadraSil® je registrovaná ochranná známka společnosti Johnsons&Matthey [57]. Jedná se o pevné sorbenty na bázi modifikované kyseliny křemičité, které jsou vysoce selektivní k vychytávání kovů stérickými vlastnostmi. Sypké sorbenty QuadraSil jsou velmi robustní, chemicky, mechanicky i tepelně odolné, mají minimální tendenci k bobtnání a vhodný kulovitý tvar, nejčastější formou částic je frakce 54 μm .

Existuje několik modifikací sorbentu QuadraSil, vždy je vázána jiná funkční skupina viz. přehled Tab. 1 [58].

Tab. 1: Přehled vybraných sorbentů produkovaných QuadraSil® [58].

Komerční název	Schéma funkční skupiny
QuadraSil® AP	
QuadraSil® MP	
QuadraSil® MTU	
QuadraSil® TA	

2.5.3. Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ET-AAS)

Principem atomové absorpční spektrometrie (AAS) je absorpce monochromatického záření atomy prvků v plynném stavu. Míra absorpce záření je úřímó úměřná koncentraci atomů prvku a propuštěné záření je detekováno detektorem.

Metoda AAS je jednou z nejrozšířenějších metod anorganické prvkové analýzy. Je vhodná pro stanovení celkového obsahu palladia ve vzorku, bez ohledu na formu výskytu.

Základním vybavením atomového absorpčního spektrometru je zdroj záření, atomizátor, monochromatické zařízení, detektor a přídavné zařízení zpracovávající signál. Nejčastějším zdrojem záření je výbojka s dutou katodou [59].



Obr. 11: Výbojka s dutou katodou, zdroj záření při experimentálním měření metodou ET-AAS.

Výbojka s dutou katodou ve formě skleněného válečku obsahuje katodu ze speciálně čistého kovu nebo jeho slitiny, která se nachází v prostředí neonu nebo argonu. Při výboji vznikající ionty vzácného plynu narážejí do katody, z níž vyrážejí atomy kovu. Atomy kovu jsou excitovány a vyzařují záření soustředěné do úzkých spektrálních intervalů.

Nejstarším druhem atomizátoru je plamenový, plamenová atomová absorpční spektrometrie (F – AAS). Jedná-li se o elektrotermickou atomovou absorpční spektrometrii (ET – AAS) je atomizátor tvořen nejčastěji grafitovou, odporově vyhřívanou kyvetou. Do kyvety lze dávkovat kapalný vzorek (objemově v mm^3), suspenze pevných látek nebo přímo pevný vzorek. Atomizátor pracuje v prostředí inertoní atmosféry (nejčastěji používaný argon), dochází k chlazení samotné kyvety a brání oxidaci při vyšších teplotách.

Teplotní program ET – AAS je tvořen šesti hlavními na sebe navazujícími kroky. První až třetí dílčí krok je sušení. Čtvrtý v pořadí je krok zvaný pyrolýza, při kterém dochází za vysokých teplot k rozkladu matrice vzorku. Pátým krokem je samotná atomizace vzorku, při které dochází k rozkladu vzorku na jednotlivé plynné atomy prvků. Posledním šestým krokem je čištění, v tomto kroku dochází ke krátkodobému vypálení grafitové kyvety o něco vyšší teplotou než má samotná atomizace. Vlivem nosného plynu by mělo dojít k od fouknutí i přebytku atomů z kyvety. K úspěšnému stanovení analytu je zásadní zejména správná volba teploty pyrolýzy a atomizace. Teplotní program metody pro stanovení určitého prvku v dané matrici vzorku je individuální a musí být vždy pro konkrétní přístroj optimalizován [59].

Detekční limity se u této techniky pro palladium v závislosti na prekoncentraci vzorku pohybují řádově už v $\text{ng} \cdot \text{dm}^{-3}$ či v $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ [60, 67].

Tab. 2: Přehled metod stanovení palladia a jejich podmínky.

matrice	metoda	λ (nm)	rozklad	prekoncentrace	extrahovatelnost/ eluce	LOD	zdroj literatury
odpadní voda	ICP-MS			on-line mikrokolonová s aluminou		1 ng·dm ⁻³	[61]
BCR-723 (PM _{2,5})	ICP-MS		mikr. (HNO ₃ /HCl)			3,7 ng·g ⁻¹	[62]
CRM	FI-ICP-AES	340,458	mikr. (HNO ₃ /HCl)	QuadraSil™ TA	0,05 mol·dm ⁻³ thiomočovina	0,28 ng·cm ⁻³	[63]
PM (skleněné filtry)	ICP-AES	340,458	mikr. (HNO ₃ /H ₂ O ₂)	C18, Septonex®		5 ng·cm ⁻³	[64]
PM (celulózové filtry)	ICP-AES	340,458	mikr. (HNO ₃ /HCl)			3,4 µg·dm ⁻³	[25]
BCR-723 (PM _{2,5})	ET-AAS		analýza pevných vzorků			0,07 pg·m ⁻³	[65]
BCR-723	ET-AAS	340,5	mikr. (HNO ₃ /HCl)	on-line C18/N,N-diethyl-N'- benzoylthiourea	ethanol	23 ng·dm ⁻³	[60]
půda, silniční prach,	ET-AAS	247,6	2 hod. varu (HNO ₃ /HCl)	dithizon	HNO ₃ /thiomočovina	0,2 ng·g ⁻¹	[66]
CRM	ET-AAS	244,8	mikr. (HNO ₃ /HCl)	silikagel SGX/diacetyldioxim	0,1 mol·dm ⁻³ HCl	0,4 µg·dm ⁻³	[51]
CRM, (SRM) 2557	F-AAS	247,6	mikr. (HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl)	on-line DPTH-gel	4M HClO ₄	0,4 ng·cm ⁻³	[32]
CRM	F-AAS	247,6		on-line mikrokolon/α-aminopyridin	0,5 M HClO ₄ v 0,5 MHCl	0,009 µg·cm ⁻³	[69]
BCR-723	F-AAS	247,6	mikr. (HNO ₃ /HCl/HF)			0,45 ng·g ⁻¹	[67]
BCR-723	F-AAS	244,8	mikr. (HNO ₃ /HCl)	práškové aktivní uhlí	HNO ₃ /HClO ₄	0,014 µg·cm ⁻³	[68]
CRM	F-AAS	244,8	mikr. (HNO ₃ /HCl)	silikagel SGX/diacetyldioxim	0,1 mol·dm ⁻³ HCl	1,2 µg·dm ⁻³	[51]

3.EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této diplomové práce je připravit spolehlivou metodu pro stanovení palladia ze vzorků životního prostředí. Příprava metody se skládá z optimalizace metody SPE, výběhu vhodného pevného sorbentu a optimalizace podmínek stanovení metodou ET – AAS. A následně pomocí připravené metody stanovit reálné vzorky.

3.1. Přístroje

Po celou dobu zpracování diplomové práce bylo měření reálných vzorků i optimalizace metody prováděno na atomovém absorpčním spektrometru s elektrotermickou atomizací ET – AAS ZEEnit 60 od firmy AnalytikJena AG se Zeemanovou korekcí pozadí viz Obr. 12. Přístroj je vybaven autosamplerm a Softwarem WinAAS, verze 3.15.0. Zdrojem primárního záření byla lampa s dutou katodou, která je vyobrazena na Obr. 11. Pro měření vzorku byla použita grafitová kyveta bez platformy.



Obr. 12: ET – AAS ZEEnit 60 od firmy AnalytikJena AG se Zeemanovou korekcí pozadí.

Pro prekoncentraci palladia byla použita sorpční aparatura, jež se skládala z čerpadla PCD 82,4 K se čtyřmi kazetami ISMATEC ISO649, pomocí kterého byly nasávány roztoky sorpčního cyklu a přes silikonovou hadičku byly dávkovány na SPE kolonky. Kolonky byly připojeny k vakuovému systému Baker J. T., spe-12G, který byl napojen na vodní vývěvu. Sorpční aparatura je vyfotografována na Obr. 13.

K navažování chemikálií a reálných vzorků byly použity digitální analytické váhy Denver Instrument, Merci s.r.o. viz Obr. 14, a v některých případech byla na rozpouštění chemikálií použita magnetická míchačka s ohřevem LAVAT.

Pro rozklad vzorků byla sestavena varná aparatura, obsahovala topné hnízdo LTHS 500 a THS 250, varné baňky o objemu 500 a 250 cm³, zpětný chladič napojený na vodovod. Varná aparatura je znázorněna na Obr. 15.

Odpařování vzorků probíhalo na elektrické topné desce, viz Obr. 16 a úprava pH během optimalizace metody SPE proběhla na pH – metru WTW, InoLab, Terminal level 3.



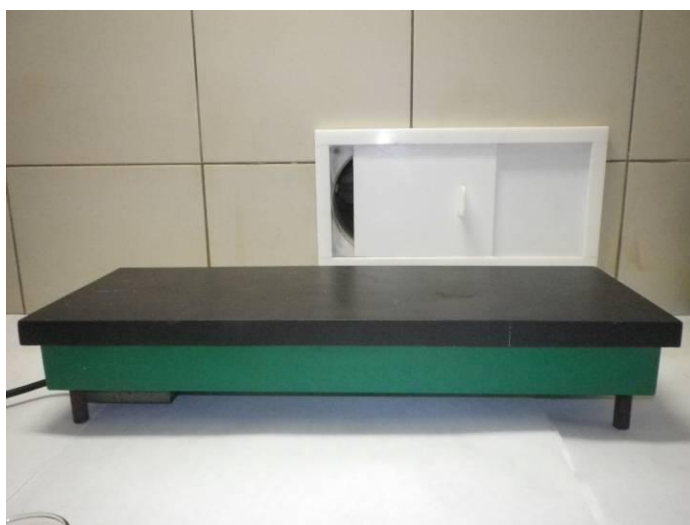
Obr. 13: *Sorpční aparatura použitá pro optimalizaci a prekoncentraci metodou SPE.*



Obr. 14: *Digitální analytické váhy Denver Instrument, Merci s.r.o.*



Obr. 15: Varná aparatura pro rozklad reálných vzorků



Obr. 16: Elektrická topná deska.

3.2. Chemikálie

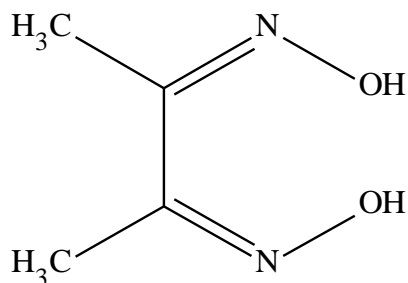
Veškeré chemikálie použité pro zpracování tohoto měření byly čistoty p. a. (pro analýzu).

3.2.1. Standard palladia

K optimalizaci metody byl použit certifikovaný referenční materiál – vodný kalibrační roztok palladia o koncentraci $1 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ v 5 % HCl z Českého metrologického institutu, ASTASOL[®] Analytika spol. s.r.o., Praha.

3.2.2. Činidlo diacetyldioxim

Během celého zpracování bylo používáno selektivní činidlo diacetyldioxim (DMG) čistoty p. a. (pro analýzu), Lachema n. p., Brno, ČR.



Obr. 17: *Diacetyldioxim (DMG).*

3.2.3. Seznam použitých chemikálií

Kyselina chlorovodíková 37 % (HCl), Analytika spol s.r.o., Praha, ČR.

Kyselina dusičná 67 % (HNO₃), Penta, Chrudim, ČR.

Dusičnan hořečnatý Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O, modifikátor matrice pro ET – AAS, vodný roztok, Analytika[®] spol. s r.o., Praha 9, ČR.

Aceton (C₃H₆O), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Kyselina citrónová (C₆H₈O₇ · H₂O), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Citronan sodný (C₆H₅O₇Na₃ · 2H₂O), Lachema N.P. Brno, ČR.

Ethylalkohol absolutní p.a. (CH₃CH₂OH), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Ethanol 96 %, denaturovaný benzínem, Ing. Petr Švec, Penta, divize Chrudim, ČR.

Acetonitril (CH₃CN), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Thiomočovina (H₂NCSNH₂), Sigma – Aldrich, ACS reagent, 3050 Spruce Street, St. Louis.

Chlorid hořečnatý hexahydrát (MgCl₂ · 6 H₂O), Merck, Darmstadt, SRN.

Chlorid sodný (NaCl), Penta, Chrudim, ČR.

Chlorid hlinitý hexahydrát (AlCl₃ · 6 H₂O), Lachema, Brno, ČR.

Chlorid draselný (KCl), Lachema, Brno, ČR.

Chlorid amonný (NH₄Cl), Lachema, Brno, ČR.

Síran sodný dekahydrát (Na₂SO₄ · 10 H₂O), Lachema, Brno, ČR.

Dusičnan sodný (NaNO₃), Lachema, Brno, ČR.

Chlorid vápenatý (CaCl₂), Merck, Darmstadt, SRN.

Certifikovaný referenční materiál – vodný roztok Fe o koncentraci 1,0 ± 0,002 g·dm⁻³ v 5 % HCl, Český metrologický institut ASTASOL[®] Analytika spol. s r.o., Praha 9, ČR.

Certifikovaný referenční materiál – vodný roztok Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni o koncentraci 500 ± 1 mg·dm⁻³ v 5 % HNO₃, Český metrologický institut ASTASOL[®] Analytika spol. s r.o., Praha 9, ČR.

Standardní kalibrační roztok Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, V, Zn o koncentraci 100,0 ± 0,5 mg·dm⁻³ v 5 % HNO₃, ASTASOL[®] – Mix, Analytika spol. s r.o., Praha 9, ČR.

3.2.4. Použité sorbenty

Silikagel SGX, Tessek Ltd., Praha, ČR.

Silikagel C18, Agilent Technologies, Lake Forest, Kalifornie, USA.

QuadraSil^{MT} TA, Sigma – Aldrich chemistry, Japonsko.

3.3. Postup optimalizace metody stanovení Pd pomocí ET – AAS

Vzhledem k tomu, že se jedná o stopovou analýzu, je nutné provést optimalizaci metody a eliminovat rušivé vlivy, které by mohly vzniknout při samotném měření pomocí ET – AAS.

Stanovení Pd v reálných vzorcích předcházela optimalizace metody měření na ET – AAS, tedy velikosti štěrbin, optimalizace teploty pyrolýzy a atomizace. Dále byla zvolena vhodná vlnová délka i rozsah kalibrační křivky, ze které bylo provedeno statistické vyhodnocení a určení meze detekce i meze stanovitelnosti. Následovalo stanovení vlivu acidity, modifikátoru, vybraných iontů a v neposlední řadě činidla diacetyldioxiu (DMG).

3.3.1. Postup optimalizace teploty pyrolýzy

Samotné optimalizaci pyrolýzy předcházelo proměření kalibrační křivky, závislost absorbance na různých koncentracích Pd. Byl připraven pracovní roztok Pd o koncentraci $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pomocí tohoto pracovního roztoku a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové bylo přímo do vialek připraveno šest bodů kalibrace o koncentraci 50, 100, 150, 200, 250, $300 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pd.

Pro optimalizaci pyrolýzy byla zvolena koncentrace $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pd, což bylo provedeno smícháním $10 \text{ } \mu\text{l}$ Pd ze zásobního roztoku $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ palladia a objem byl doplněn do 1 cm^3 odpipetováním $990 \text{ } \mu\text{l}$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové přímo do vialky. Pomocí autosampleru bylo do grafitové kyvety dávkováno vždy $20 \text{ } \mu\text{l}$ vzorku.

Optimalizace pyrolýzy byla provedena proměřováním jedné koncentrace Pd při měnících se teplotách pyrolýzy. Teplota pyrolýzy byla měřena při 750, 850, 950, 1 050 a 1 150 °C. Absorbance byla změřena vždy třikrát pro jednu teplotu a pro porovnání byla vytvořena průměrná hodnota absorbance. Výsledkem tohoto měření je graf závislosti absorbance na teplotě pyrolýzy, ze kterého byla vyčtena optimální teplota pyrolýzy pro stanovení palladia metodou ET – AAS. Konkrétně je Graf 1 zobrazen v kapitole 4.1.1. Pyrolýza byla měřena při teplotě atomizace $2\,200 \text{ } ^\circ\text{C}$, vlnové délce $244,8 \text{ nm}$ i $247,6 \text{ nm}$ a velikosti štěrbin $0,2 \text{ nm}$.

3.3.2. Postup optimalizace teploty atomizace

Před samotnou optimalizací atomizace byla proměřena kalibrační křivka závislosti absorbance na různých koncentracích Pd. Z připraveného zásobního roztoku o koncentraci $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ palladia a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové bylo přímo do vialek připraveno šest bodů kalibrace o koncentraci 50, 100, 150, 200, 250, $300 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pd.

Pro optimalizaci atomizace byla zvolena koncentrace Pd $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, což bylo provedeno smícháním $10 \text{ } \mu\text{l}$ Pd ze zásobního roztoku $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ palladia a objem byl doplněn do 1 cm^3 odpipetováním $990 \text{ } \mu\text{l}$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové přímo do vialky. Pomocí autosampleru bylo do grafitové kyvety dávkováno vždy $20 \text{ } \mu\text{l}$ příslušného vzorku.

Optimalizace atomizace byla provedena proměřováním jedné koncentrace Pd při měnících se teplotách atomizace. Teplota atomizace byla měřena při 1 800, 1 900, 2 000, 2 100, $2\,200$

a 2 300 °C. Absorbance teplot byla změřena vždy třikrát a z těchto hodnot byla vytvořena průměrná hodnota absorbance. Výsledkem daného měření je graf závislosti absorbance na teplotě pyrolýzy, dle kterého byla zvolena neoptimálnější teplota atomizace pro stanovení palladia metodou ET – AAS. Výsledný Graf 2 je zobrazen v kapitole 4.1.1. Atomizace byla měřena při teplotě pyrolýzy 950 °C, vlnové délce 247,6 nm i 244,8 nm a velikosti štěrby 0,2 nm. Posledním krokem teplotního programu bylo čištění při 2 400 °C.

3.3.3. Postup optimalizace velikosti štěrby

Mezi optimální podmínky přístroje patří také zvolení optimální velikosti štěrby. K optimalizaci velikosti štěrby byla použita stejná kalibrační křivka jako v případě optimalizace teploty atomizace.

Optimalizace velikosti štěrby byla provedena měřením jedné koncentrace Pd při rozdílných velikostech štěrby. Pro měření byla zvolena koncentrace 100 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ palladia. Pomocí autosampleru bylo dávkováno vždy 20 μl vzorku do grafitové kyvety. Absorbance byla opět měřena vždy třikrát, byla vypočtena průměrná hodnota, která byla zanesena do grafu vyjadřující závislost absorbance na velikosti štěrby. Graf 3, znázorňující závislost absorbance na velikosti štěrby, je zobrazen v kapitole 4.1.2. Optimalizace velikosti štěrby byla měřena při teplotě pyrolýzy 950 °C, teplotě atomizace 2 200 °C a vlnové délce 247,6 nm.

3.3.4. Postup volby vlnové délky

Palladium je schopno absorbovat záření ve třech vlnových délkách 244,8 nm, 247,6 nm a 340,5 nm. Jednou z dílčích úloh při optimalizaci metody bylo zvolení nejvhodnější z uvedených vlnových délek, jež by byla optimální pro následující měření reálných vzorků.

Pro optimalizaci vlnové délky byla sestavena šestibodová kalibrační křivka 50, 100, 150, 200, 250 a 300 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ palladia, která byla připravena ze zásobního roztoku 10 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd a 0,1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové do 1 cm^3 vialek. Pomocí autosampleru bylo do grafitové kyvety dávkováno vždy 20 μl vzorku.

Tato kalibrační závislost byla proměřena postupně při jednotlivých vlnových délkách, kde každá hodnota absorbance byla záměrně změřena paralelně třikrát s cílem vypočtení průměrné hodnoty absorbance. Výsledné hodnoty všech tří kalibračních závislostí byly vneseny do jednoho grafu, byly vyobrazeny rovnice kalibračních křivek a hodnoty korelačních koeficientů. Výsledný Graf 4 je uveden v kapitole 4.1.3. Dle tohoto grafu byla zvolena výchozí vlnová délka pro každé další měření.

Kalibrační závislosti pro všechny tři výše jmenované vlnové délky byly měřeny při teplotě pyrolýzy 950 °C, teplotě atomizace 2 200 °C a velikosti štěrby 0,2 nm.

3.3.5. Postup volby rozsahu kalibrační křivky pro stanovení Pd

Při optimalizačních měřeních jednotlivých dílčích úloh byla před každým měřením sestavena šestibodová kalibrační křivka.

Po optimalizaci teplotního programu, zvolení velikosti štěrby a vybrání nejvhodnější vlnové délky byla sestavena desetibodová kalibrační křivka, pomocí které byla statisticky vyhodnocena mez detekce a mez stanovitelnosti. Rozsah kalibrační závislosti byl zvolen tak, aby pokryl nízké i vyšší koncentrace palladia, které se mohly vyskytovat v dalších měření

či reálných vzorcích. Nejnižším bodem kalibrační křivky bylo $20 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ a nejvyšším bodem bylo $200 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd. Jednotlivé body měly koncentraci 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 a $200 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Také zde bylo dávkováno 20 μl jednotlivých vzorků z vialek do grafitové kyvety pomocí autosampleru. Hodnoty absorbancí každého kalibračního bodu byly změřeny třikrát, z průměrných hodnot byla vypočtena a graficky znázorněna kalibrační křivka.

Pro statické vyhodnocení byl následně slepý pokus (blank), první a poslední bod kalibrační závislosti proměřen desetkrát. Výsledné grafy a statistické vyhodnocení je uvedeno v kapitole 4.1.3.

3.3.6. Postup vlivu acidity na stanovení Pd

K zjištění závislosti vlivu acidity na stanovení palladia byla použita kyselina chlorovodíková, která byla proměřena v šesti různých koncentracích. Pomocí koncentrované 37 % HCl, byly připraveny zásobní roztoky do 25 cm^3 odměrných bněk o koncentracích 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 a $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl. Pro porovnání vlivu kyseliny chlorovodíkové na stanovení Pd byla zvolena koncentrace $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ daného kovu. Přímo do vialky bylo tedy odpipetováno 10 μl Pd ze zásobního roztoku $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ a objem byl doplněn do 1 cm^3 odpipetováním 990 μl roztoku kyseliny chlorovodíkové o příslušné koncentraci. Pomocí autosampleru bylo k analýze odebráno 20 μl daného vzorku.

Hodnoty absorbance byly vztaženy k desetibodové kalibrační křivce s rozsahem 20 až $200 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd. Jednotlivé hodnoty absorbancí byly opět proměřeny paralelně třikrát, byla vypočtena průměrná hodnota absorbance a tyto průměrné hodnoty byly vneseny do grafu. Graf 6, vyjadřující závislost vlivu acidity na stanovení palladia, je uveden v kapitole 4.1.4.

Měření vlivu acidity bylo provedeno za zoptimalizovaných podmínek metody stanovení Pd pomocí ET – AAS.

3.3.7. Postup vlivu modifikátoru na stanovení Pd

Pro objasnění závislosti vlivu modifikátoru na stanovení palladia byl použit dusičnan hořečnatý, který byl proměřen ve čtyřech různých koncentračních úrovních. Pomocí zásobního roztoku s koncentrací $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, byly připraveny roztoky o koncentracích 0,5; 1; 2 a $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

K porovnání vlivu daného modifikátoru na stanovení Pd byla zvolena koncentrace $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ palladia. Do vialky bylo tedy odpipetováno 10 μl Pd ze zásobního roztoku $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ a objem byl doplněn do 1 cm^3 odpipetováním 990 μl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku kyseliny chlorovodíkové. Do druhé vialky byl odpipetován 1 cm^3 příslušné koncentrace modifikátoru. Tyto dvě vialky byly umístěny do autosampleru na dvě různé pozice a pomocí ovládacího softwaru bylo zvoleno nasátí 20 μl roztoku Pd a 5 μl roztoku modifikátoru příslušné koncentrace.

Hodnoty absorbance byly vztaženy k desetibodové kalibrační křivce s rozsahem 20 až $200 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd. Jednotlivé hodnoty absorbancí byly opět proměřeny paralelně třikrát, byla vypočtena průměrná hodnota absorbance a tyto průměrné hodnoty byly vneseny do grafu. Graf 7, vyjadřující procentuální závislost vlivu modifikátoru na stanovení palladia, je uveden v kapitole 4.1.5. Měření vlivu modifikátoru bylo provedeno za optimálních podmínek metody stanovení Pd pomocí ET – AAS.

3.3.8. Postup vlivu vybraných iontů a kovů na stanovení Pd

Pro posouzení vlivu iontů a kovů na stanovení palladia bylo vybráno osm iontů, Fe a dva směsné roztoky kovů. Mezi kationty byl měřen Al^{3+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , mezi anionty byly zařazeny SO_4^{2-} , NO_3^- . První ze směsných vzorků obsahoval Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni a V, druhý ze směsných vzorků kovů obsahoval Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, V a Zn.

Anionty a kationty byly připraveny ve třech koncentracích a to $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $250 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ tedy 100, 1 000 a 2 500násobek množství palladia. Z nichž každá byla změřena třikrát. Roztok železa byl připraven pouze o jedné koncentraci a to $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, stejně tak i směsný roztok kovů 1 a směsný roztok kovů 2. Všechny roztoky byly připravovány pomocí $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové.

Pro porovnání vlivu vybraných iontů na stanovení Pd byla zvolena koncentrace $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ palladia. Přímě do vialky bylo tedy odpipetováno $10 \text{ } \mu\text{l}$ Pd ze zásobního roztoku $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a objem byl doplněn do 1 cm^3 odpipetováním $990 \text{ } \mu\text{l}$ roztoku iontu či směsi kovů o příslušné koncentraci. Pomocí autosampleru bylo k měření odebráno $20 \text{ } \mu\text{l}$ daného vzorku.

Hodnoty absorbance byly vztaženy k desetibodové kalibrační křivce s rozsahem 20 až $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pd. Všechny hodnoty absorbancí byly proměřeny paralelně třikrát, byla vypočtena průměrná hodnota absorbance a tyto průměrné hodnoty byly vneseny do grafu. Graf 8, vyjadřující závislost vlivu vybraných iontů a kovů na stanovení palladia, je uveden v kapitole 4.1.6. Výsledné hodnoty absorbancí jsou vztaženy na procentuální hodnotu, kde 100 % tvoří průměrná hodnota absorbance $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pd, která byla změřena na počátku celého měření v $\frac{1}{3}$, ve $\frac{2}{3}$ a na konci celého měření vlivu iontů a kovů.

Měření vlivu vybraných iontů a kovů bylo provedeno za optimálních podmínek metody stanovení Pd pomocí ET – AAS.

3.3.9. Postup vlivu diacetyldioximu na stanovení Pd

Ke zjištění vlivu selektivního činidla diacetyldioximu (DMG) na stanovení palladia byl připraven 1 % roztok diacetyldioximu v ethanolu. Pro porovnání vlivu bylo připraveno sedm roztoků do 25 cm^3 odměrných baňek, s různým přídatkem objemu činidla. Přídavek byl 0,5; 0,8; 1,0; 1,25; 1,5; 2,0 a $3,0 \text{ cm}^3$ činidla, což odpovídalo koncentracím 1,722; 2,755; 3,440; 4,305; 5,166; 6,888 a $10,33 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Baňky byly doplněny $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyselinou chlorovodíkovou.

Pro porovnání vlivu činidla na stanovení Pd byla zvolena koncentrace $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ palladia. Přímě do vialky bylo tedy odpipetováno $10 \text{ } \mu\text{l}$ Pd ze zásobního roztoku $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a objem byl doplněn do 1 cm^3 odpipetováním $990 \text{ } \mu\text{l}$ roztoku diacetyldioximu o příslušné koncentraci. Pomocí autosampleru bylo k měření odebráno $20 \text{ } \mu\text{l}$ daného vzorku.

Hodnoty absorbancí byly vztaženy k desetibodové kalibrační křivce s rozsahem 20 až $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pd. Všechny hodnoty absorbancí byly proměřeny paralelně třikrát, byla vypočtena průměrná hodnota absorbance a tyto průměrné hodnoty byly vneseny do grafu. Graf 9, vyjadřující závislost vlivu selektivního činidla diacetyldioximu na stanovení palladia, je uveden v 4.1.7.

Měření vlivu činidla DMG bylo provedeno za optimálních podmínek metody stanovení Pd pomocí ET – AAS.

3.4. Postup optimalizace metody SPE s použitím silikagelu

Pro přípravu vhodného postupu metody SPE za pomoci pevného sorbentu silikagelu bylo potřeba několik následujících dílčích optimalizačních postupů.

3.4.1. Určení vhodného sorbentu

Prvotní myšlenka metody zakoncentrování palladia měla vycházet z poznatků uvedených v článku [51], ovšem dle postupu vycházejícího z daného literárního zdroje nebylo dosaženo uspokojivých výsledků, a proto byl postup modifikován a téměř zcela přepracován.

Při použití plastové chromatografické kolonky typu Silica – cart, výrobce Tessek Ltd., Praha, obsahující 500 mg pevného silikagelu SGX a postupu, kdy bylo kolonkou postupně prosáváno rychlostí $1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 10 cm^3 destilované vody, 25 cm^3 vzorku (obsahující $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd a $3,44\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMG v $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl), 5 cm^3 destilované vody a 10 cm^3 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl v acetonu jako elučního činidla. Eluát byl jímán do teflonových mističek a odpařen téměř dosucha na elektrické topné desce. Odparek byl rozpuštěn v $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, kvantitativně převeden do 10 cm^3 odměrné baňky a doplněn po rysku $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl. Stejný postup byl několikrát proveden jak v prostředí $\text{pH} = 1$, tak v prostředí $\text{pH} = 4$, kdy bylo použito tlumivého roztoku $3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ kyseliny citrónové s $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ citronanem sodným a pH – metru. Za podmínek $\text{pH} = 4$ byl také vyzkoušen ethanol jako eluční činidlo, ale došlo k vytvoření bílé krystalické sraženiny, která ucpala kolonku. Sraženina byla vytvořena po kontaktu ethanolu s tlumivým roztokem.

Z 10 cm^3 odměrných baněk obsahující zakoncentrované vzorky palladia byl odpipetován 1 cm^3 do vialky, která byla umístěna na autosampler. Všechny zakoncentrované vzorky i vzorky na vstupu před sorpcí byly stanoveny pomocí zoptimalizovaných podmínek metody ET – AAS. Každý vzorek byl měřen třikrát. Průměrná hodnota absorbance na výstupu (po sorpci) byla dána do poměru s odpovídajícím 2,5násobkem průměrné absorbance vzorku na vstupu (před sorpcí). Výsledným poměrem byla získána účinnost zakoncentrování palladia v procentech.

Nicméně po provedení několika zkušebních měření, ve snaze ověřit si výtěžnost metody, uvedené v článku [51] nebylo dosaženo uspokojivých výsledků. Je také důležité zmínit, že uvedený postup způsoboval vysokou odezvu pozadí ve srovnání se signálem palladia.

Téměř stejný postup byl aplikován při použití kolonek obsahující 500 mg pevného modifikovaného silikagelu C18 firmy Agilent typ Bond Elut C18. Kolonkou bylo postupně prosáto rychlostí $1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 10 cm^3 destilované vody, 30 cm^3 vzorku (obsahující $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd a $3,44\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMG v $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl), 5 cm^3 destilované vody a 10 cm^3 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl v acetonu nebo $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl v absolutním ethanolu jako elučního činidla. Daný postup byl proveden celkem osmkrát, z toho čtyřikrát pro každé z uvedených elučních činidel. Eluát byl vždy zpracován stejným způsobem. Byl jímán do teflonových mističek, odpařen téměř dosucha na elektrické topné desce a následně byl odparek rozpuštěn v $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, kvantitativně převeden do 10 cm^3 odměrné baňky a doplněn po rysku $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl. Tato zkušební fáze optimalizace SPE byla prováděna pouze v prostředí $\text{pH} = 1$.

Analýza pomocí ET – AAS probíhala naprosto stejným postupem jako u předchozího sorbentu. Jedinou změnou v postupu byl poměr průměrné absorbance. Průměrná hodnota absorbance na výstupu, po SPE, byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné

absorbance vzorku na vstupu, před SPE. Výsledným poměrem byla opět získána účinnost zakoncentrování palladia vyjádřená v procentech.

Na základě porovnání výsledných zkušebních měření provedených na sorbentech silikagelu SGX a C18 byl pro následující dílčí optimalizace metody SPE pomocí silikagelu vybrán oktadecylem modifikovaný silikagel C18.

3.4.2. Vliv koncentrace DMG na účinnost sorpce Pd

Pro posouzení vlivu koncentrace DMG na účinnost sorpce Pd pomocí modifikovaného silikagelu C18 bylo připraveno pět roztoků o různé koncentraci DMG. Každý vstupní roztok obsahoval $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl s různou koncentrací DMG. Vstupní roztoky byly připravovány do odměrných baněk 100 cm^3 s různými přídavky 1 % DMG v ethanolu. Přídavky byly v pořadí 1; 2; 4; 6 a 8 cm^3 , což odpovídá koncentraci 0,8611; 1,722; 3,440; 5,166 a $6,880 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMG ve 100 cm^3 .

Kolonkou bylo postupně prosáváno 10 cm^3 destilované vody, 30 cm^3 vstupního roztoku, 5 cm^3 destilované vody a 10 cm^3 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl v absolutním ethanolu. Průměrná rychlost průtoku roztoků kolonkou činila $1 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Sorpční cyklus byl aplikován vždy dvakrát na jednotlivé připravené vstupní roztoky s odlišnou koncentrací DMG. Eluáty byly vždy jímány do teflonových mističek a odpařeny téměř dosucha na elektrické topné desce. Odparek byl rozpuštěn v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, kvantitativně převeden do 10 cm^3 odměrné baňky a doplněn po rysku $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl.

Z 10 cm^3 odměrných baněk obsahující zakoncentrované vzorky palladia byl odpipetován 1 cm^3 , který byl použit pro analýzu metodou ET – AAS. Všechny vzorky byly stanoveny pomocí zoptimalizovaných podmínek metody ET – AAS. Každý vzorek byl měřen třikrát. Průměrná hodnota absorbance z výstupu byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné absorbance vzorku ze vstupu. Tímto poměrem byla získána účinnost zakoncentrování palladia v procentech. Graf 11, závislosti vlivu koncentrace DMG na účinnost sorpce Pd, je uveden v kapitole 4.2.2.

Touto dílčí optimalizací bylo zjištěno, že nejvyšší účinnosti zakoncentrování bylo dosaženo v roztoku s obsahem $3,440 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, což odpovídalo použitému množství DMG v článku [51] a toto množství bylo použito i při dalších dílčích optimalizačních krocích.

3.4.3. Vliv aplikace DMG na účinnost sorpce Pd

Prvním ze tří postupů (postup 1) aplikace DMG se skládal z prosávání kolonky obsahující modifikovaný silikagel C18 průměrnou rychlostí $1 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ roztoky v daném pořadí. Nejprve 10 cm^3 destilované vody, následně 30 cm^3 vzorku (obsahující $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl s $3,440 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMG), 5 cm^3 destilované vody a jako eluční činidlo 10 cm^3 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl v absolutním ethanolu.

Druhý ze tří postupů (postup 2) aplikace DMG se skládal z prosávání kolonky obsahující modifikovaný silikagel C18 průměrnou rychlostí $1 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ roztoky v daném pořadí. Nejprve 10 cm^3 destilované vody, poté 10 cm^3 3krát koncentrovanějším roztokem DMG ($1,2 \text{ cm}^3$ 1 % DMG v ethanolu v 10 cm^3 odměrné baňky doplněné ethanolem), 30 cm^3 vzorku (obsahující $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl), 5 cm^3 destilované vody a jako eluční činidlo 10 cm^3 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl v absolutním ethanolu.

Třetí z postupů (postup 3) aplikace DMG se skládal z prosávání kolonky obsahující modifikovaný silikagel C18 průměrnou rychlostí $1 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ roztoky v daném pořadí.

Nejprve 10 cm³ destilované vody, poté 10 cm³ 3krát koncentrovanější roztok DMG (1,2 cm³ 1 % DMG v ethanolu v 10 cm³ odměrné baňky doplněné ethanolem), 30 cm³ vzorku (obsahující 100 µg·dm⁻³ Pd v prostředí 0,1 mol·dm⁻³ HCl a za přítomnosti 3,440 mmol·dm⁻³ DMG), poté 5 cm³ destilované vody a jako eluční činidlo opět 10 cm³ 1 mol·dm⁻³ HCl v absolutním ethanolu.

U všech třech postupů byl sorpční cyklus opakován dvakrát, ze dvou výsledků byla získána průměrná hodnota. Veškeré eluáty byly jímány do teflonových mističek a odpařeny téměř dosucha pomocí elektrické topné desky. Jednotlivé odparky byly rozpuštěny v 0,1 mol·dm⁻³ HCl, kvantitativně převedeny do 10 cm³ odměrné baňky a doplněny po rysku 0,1 mol·dm⁻³ HCl. Z 10 cm³ odměrných baněk obsahující zakoncentrované vzorky palladia byl vždy odpipetován 1 cm³ do plastové vialky, jež byl použit pro analýzu metodou ET – AAS. Všechny vzorky byly stanoveny pomocí zoptimalizovaných podmínek metody ET – AAS. Každý vzorek byl měřen třikrát. Průměrná hodnota absorpance z výstupu byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné absorpance vzorku ze vstupu. Tímto poměrem byla získána účinnost zakoncentrování palladia v procentech. Výsledný Graf 12, znázorňující procentuální úspěšnost jednotlivých postupů, je uveden v kapitole 4.2.2.

3.4.4. Vliv vybraných elučních činidel na eluci Pd

Pro zhodnocení vlivu elučních činidel bylo vybráno osm elučních roztoků. Použit byl čistý absolutní ethanol, 1 mol·dm⁻³ HCl v absolutním ethanolu, 96 % ethanol, 1 mol·dm⁻³ HCl v ethanolu, aceton, 1 mol·dm⁻³ HCl v acetonu, acetonitril a 1 mol·dm⁻³ HCl v acetonitrilu. Sorpce probíhala na silikagelu C18, který byl kondicionován 10 cm³ destilované vody, a následně bylo prosáto 30 cm³ vzorku obsahující 100 µg·dm⁻³ palladia v prostředí 0,1 mol·dm⁻³ a 3,44 mmol·dm⁻³ DMG, následovalo promytí 5 cm³ destilovanou vodou a eluce byla provedena 10 cm³ roztoky elučních činidel. Pro každé z elučních činidel byl sorpční proces opakován dvakrát. Průměrná rychlost toku během sorpčních cyklů byla 1 cm³·min⁻¹.

Eluční frakce byly jímány do teflonových mističek a odpařeny téměř dosucha na elektrické topné desce. Jednotlivé odparky byly rozpuštěny v 0,1 mol·dm⁻³ HCl, kvantitativně převedeny do 10 cm³ odměrné baňky a doplněny po rysku 0,1 mol·dm⁻³ HCl. Z 10 cm³ odměrných baněk obsahující zakoncentrované vzorky palladia byl vždy odpipetován 1 cm³ do plastové vialky, jež byl použit pro analýzu metodou ET – AAS. Všechny vzorky byly stanoveny pomocí optimálních podmínek metody ET – AAS. Každý vzorek byl měřen třikrát. Průměrná hodnota absorpance z výstupu byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné absorpance vzorku ze vstupu. Tímto poměrem byla získána účinnost zakoncentrování palladia v procentech. Výsledný Graf 13, znázorňující procentuální úspěšnost účinnosti eluce jednotlivých elučních činidel, je uveden v kapitole 4.2.3.

3.4.5. Vliv acidity na účinnost sorpce Pd

Ke zhodnocení vlivu acidity na účinnost sorpce palladia bylo připraveno pět vstupních roztoků vzorků s odlišnými koncentracemi kyseliny chlorovodíkové. Jednotlivé roztoky byly připraveny do 100 cm³ odměrných baněk s obsahem 100 µg·dm⁻³ palladia a 3,44 mmol·dm⁻³ DMG v prostředí 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 a 1 mol·dm⁻³ HCl. Sorpční cyklus byl pro každý z roztoků proveden dvakrát na kolonce obsahující modifikovaný silikagel C18. Postupně bylo kolonkou prosáto 10 cm³ destilované vody, následně 30 cm³ vstupního vzorku, 5 cm³

destilované vody na promytí a eluce byla provedena $10\text{ cm}^3\ 1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HCl}$ v absolutním ethanolu. Průměrná rychlost toku během sorpčních cyklů byla $1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Jednotlivé eluční frakce byly jímány do teflonových mističek a odpařeny téměř dosucha pomocí elektrické topné desky. Odparky byly rozpuštěny v $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HCl}$, kvantitativně převedeny do 10 cm^3 odměrné baňky a doplněny po rysku $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HCl}$. Z 10 cm^3 odměrných baněk obsahující zakoncentrované vzorky palladia byl vždy odpipetován 1 cm^3 do plastové vialky, jež byl použit pro analýzu metodou ET – AAS. Všechny vzorky byly stanoveny pomocí zoptimalizovaných podmínek metody ET – AAS. Každý vzorek byl měřen třikrát. Průměrná hodnota absorbance z výstupu byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné absorbance vzorku na vstupu. Tímto poměrem byla získána účinnost zakoncentrování palladia v procentech. Výsledný Graf 14, znázorňující vliv acidity na účinnost sorpce palladia, je uveden v kapitole 4.2.4.

3.4.6. Vliv vybraných iontů a kovů na účinnost sorpce Pd

Pro určení vlivu vybraných iontů a kovů na účinnost sorpce palladia byly použity směsné roztoky aniontů, kationtů a kovů. Mezi vybrané anionty byly zařazeny SO_4^{2-} , NO_3^- . Směsný vzorek kationtů byl tvořen Al^{3+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Mn^{2+} . Směsný vzorek kovů obsahoval Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni a V. Směsné vzorky byly připraveny do 100 cm^3 odměrných baněk, které obsahovaly $100\ \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ palladia a $3,44\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMG v prostředí $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HCl}$. Tři směsné vzorky (anionty, kationty, kovy) obsahovaly 100násobné množství uvedených iontů, tedy $10\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, vůči množství palladia a další dva směsné vzorky (anionty, kationty) obsahovaly 1 000násobné množství, tedy $100\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, v porovnání s množstvím palladia.

Celkem pět směsných vzorků, kdy každý absolvoval sorpční proces dvakrát. Sorpční proces se skládal z kondicionace silikagelu C18 nejprve 10 cm^3 destilované vody, poté 30 cm^3 patřičného vzorku, 5 cm^3 destilované vody a v posledním kroku eluce pomocí $10\text{ cm}^3\ 1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HCl}$ v absolutním ethanolu. Jednotlivé roztoky byly prosávány sorbentem vždy v tomto pořadí při průměrné rychlosti $1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Eluáty byly jímány do teflonových mističek a následně odpařeny skoro dosucha na elektrické topné desce. Odparky byly rozpuštěny v $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HCl}$, kvantitativně převedeny do 10 cm^3 odměrné baňky a doplněny na odměrný roztok $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HCl}$. Z těchto 10 cm^3 odměrných baněk obsahující zakoncentrované vzorky palladia byl vždy odpipetován 1 cm^3 do plastové vialky, jež byl použit pro analýzu. Všechny vzorky byly stanoveny za optimálních podmínek metody ET – AAS. Každý vzorek byl měřen paralelně třikrát. Průměrná hodnota absorbance na výstupu byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné absorbance vzorku na vstupu. Tímto poměrem byla získána procentuální účinnost zakoncentrování palladia. Výsledný Graf 15, znázorňující vliv vybraných směsných roztoků s anionty, kationty i kovy na účinnost sorpce palladia, je uveden v kapitole 4.2.5.

3.5. Postup optimalizace metody SPE s použitím sorbentu QuadraSil TA

Pro přípravu vhodného postupu metody SPE za pomoci pevného sorbentu QuadraSil TA bylo potřeba optimalizovat několik následujících dílčích postupů. Metoda zakoncentrování palladia pomocí tohoto selektivního sorbentu vycházela z poznatků uvedených v článku [63].

3.5.1. Vliv množství sorbentu QuadraSilu TA na sorpci Pd

Nejprve byly připraveny čtyři kolonky, dvě obsahovaly 100 mg a dvě 250 mg sorbentu. Byly použity prázdné plastové kolonky Agilent Bond Elut, do jejichž ústí byla vložena frit, následně bylo na analytických vahách naváženo přesné množství QuadraSilu TA, který byl z váženky ethanolom kvantitativně převeden do připravené kolonky s fritou. Pomocí SPE aparatury byl ethanol prosát a na svrchní vrstvu sorbentu byla vložena druhá frit.

Pro posouzení vlivu množství sorbentu na sorpci Pd byl připraven pracovní roztok s obsahem $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ palladia v prostředí $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl. Sorpční cyklus probíhal paralelně na kolonce se 100 mg a kolonce s 250 mg sorbentu. Kolonka byla prosávána postupně 10 cm^3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, 30 cm^3 roztoku s Pd, poté byla kolonka prosáta vzduchem po dobu jedné minuty a následná eluce byla provedena 10 cm^3 $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ thiomocoviny. Přesný objem eluátu (10 cm^3) byl jímán přímo do 10 cm^3 odměrné baňky. Sorpční cyklus byl opakován pro každou z kolonek dvakrát, přičemž průměrná rychlost toku kolonkou odpovídala $1 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Ze zakoncentrovaných 10 cm^3 roztoků Pd byl vždy odpipetován 1 cm^3 do plastové vialky, která byla umístěna do autosampleru atomového absorpčního spektrometru. Všechny vzorky byly stanoveny za optimálních podmínek metody ET – AAS. Každý vzorek byl měřen vždy třikrát. Průměrná hodnota absorbance zakoncentrovaného roztoku Pd byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné absorbance vzorku před sorpcí. Tímto poměrem byla získána procentuální účinnost zakoncentrování palladia. Výsledný Graf 16, znázorňující vliv množství sorbentu QuadraSilu TA na účinnost sorpce palladia, je uveden v kapitole 4.3.1.

3.5.2. Vliv koncentrace HCl ve vzorku Pd

Ke zhodnocení vlivu acidity vzorku na účinnost sorpce palladia bylo připraveno pět vstupních roztoků vzorků s odlišnými koncentracemi kyseliny chlorovodíkové. Jednotlivé roztoky byly připraveny do 100 cm^3 odměrných baněk s obsahem $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ palladia v prostředí 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 a $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl. Sorpční cyklus byl pro každý z roztoků proveden dvakrát na kolonce obsahující 100 mg QuadraSilu TA. Postupně bylo kolonkou prosáto 10 cm^3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, následně 30 cm^3 vstupního vzorku, poté byla kolonka prosáta vzduchem po dobu jedné minuty a eluce byla provedena 10 cm^3 $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ thiomocoviny. Průměrná rychlost toku během sorpčních cyklů byla $1 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Objem eluátu byl jímán přímo do 10 cm^3 odměrné baňky. Ze zakoncentrovaných 10 cm^3 roztoků palladia byl vždy odpipetován 1 cm^3 do plastové vialky určený k analýze zoptimalizovanou metodou ET – AAS. Každý ze vzorků byl měřen vždy třikrát. Průměrná hodnota absorbance zakoncentrovaného roztoku Pd byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné absorbance vzorku před sorpcí. Tímto poměrem byla získána procentuální účinnost zakoncentrování. Výsledný Graf 17, znázorňující vliv acidity vzorku na účinnost sorpce palladia, je uveden v kapitole 4.3.2.

3.5.3. Vliv koncentrace thiomocoviny jako elučního činidla

Pro zhodnocení vlivu koncentrace thiomocoviny na účinnost eluce palladia ze sorbentu QuadraSil TA bylo připraveno pět roztoků s odlišnými koncentracemi thiomocoviny. Jednotlivé koncentrace thiomocoviny byly 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 a $0,15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Dále byl připraven roztok vzorku s obsahem $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ palladia v prostředí $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl.

Sorpční cyklus byl proveden vždy dvakrát na kolonce obsahující 100 mg QuadraSilu TA. Postupně bylo kolonkou prosáto 10 cm^3 $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, následně 30 cm^3 vstupního vzorku, poté byla kolonka prosáta vzduchem po dobu jedné minuty a eluce byla provedena 10 cm^3 thiomochoviny o různé koncentraci. Průměrná rychlost toku během sorpčních cyklů byla $1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Přesný objem eluátů byl jímán přímo do 10 cm^3 odměrných baněk. Ze zakoncentrovaných 10 cm^3 roztoků byl vždy odpipetován 1 cm^3 do plastové vialky určený k analýze optimalizovanou metodou pro stanovení Pd pomocí ET – AAS. Každý ze vzorků byl měřen třikrát. Získaná průměrná hodnota absorbance zakoncentrovaného roztoku Pd byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné absorbance zásobního vzorku před sorpcí. Tímto poměrem byla získána procentuální účinnost zakoncentrování a následné eluce. Výsledný Graf 18, znázorňující vliv koncentrace elučního činidla na účinnost eluce palladia, je uveden v kapitole 4.3.3.

3.5.4. Vliv vybraných iontů a kovů na sorpci Pd

Pro posouzení vlivu vybraných iontů a kovů na účinnost sorpce palladia byly použity směsné roztoky aniontů, kationtů a kovů. Mezi anionty byly zařazeny SO_4^{2-} , NO_3^- . Druhý směsný vzorek byl tvořen sedmi kationty, konkrétně Al^{3+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Mn^{2+} . Směsný vzorek kovů obsahoval Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni a V. Směsné vzorky iontů a kovů byly připraveny do 100 cm^3 odměrných baněk, které obsahovaly $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ palladia v prostředí $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl. Tři směsné vzorky (anionty, kationty, kovy) obsahovaly 100násobné množství uvedených iontů a prvků, tedy $10\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, vůči množství palladia a další dva směsné vzorky (anionty, kationty) obsahovaly 1 000násobné množství iontů, tedy $100\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, v porovnání s množstvím palladia.

Každý z pěti směsných vzorků byl sorbován dvakrát. Sorpční proces se skládal z kondicionace sorbentu nejprve 10 cm^3 $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, následně 30 cm^3 vstupního vzorku, poté byla kolonka prosáta vzduchem po dobu jedné minuty a eluce byla provedena 10 cm^3 $0,05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ thiomochoviny. Jednotlivé roztoky byly prosávány kolonkou s 250 mg sorbentu při průměrné rychlosti $1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Eluát byl jímán přímo do 10 cm^3 odměrné baňky. Ze zakoncentrovaných 10 cm^3 roztoků byl vždy odpipetován 1 cm^3 do plastové vialky určený k analýze optimalizovanou metodou pro stanovení Pd pomocí ET – AAS. Každý ze vzorků byl měřen třikrát. Získaná průměrná hodnota absorbance zakoncentrovaného roztoku Pd byla dána do poměru s odpovídajícím 3násobkem průměrné absorbance zásobního vzorku před sorpcí. Tímto poměrem byla získána procentuální účinnost zakoncentrování. Výsledný Graf 19, znázorňující vliv vybraných iontů a kovů na účinnost sorpce palladia, je uveden v kapitole 4.3.4.

3.6. Reálné vzorky

Pro analýzu reálných vzorků byla použita tzv. suchá „bag“ biomonitorovací technika.

3.6.1. Charakteristika reálných vzorků

Celkem bylo vytvořeno 9 transportních biomonitorovacích vzorkovačů, z nichž každý se skládal ze tří částí obsahujících lišejník k sorpci palladia. Tyto „tašky“ byly umístěny u osmi různých dopravně frekventovaných silnic na území města Brna.

Vzorkovače byly v sedmi případech z devíti přichyceny nerezovým drátem nebo plastovými rychloupínacími pásky ke svodidlům v bezprostřední blízkosti dopravní komunikace ve výšce přibližně 0,5 m. V jednom z případů, v ulici Kotlářská, byly vzorkovače umístěny na parapetě budovy ve čtvrtém nadzemním podlaží. Ve druhém z devíti případů, na ulici Koliště, byly vzorkovače přichyceny k zábradlí pěšího chodníku pod železničním podjezdem přibližně ve výšce 1 m nad vozovkou.

Na Obr. 18 je znázorněna tvorba a příprava vzorkovačů s potřebnými pomůckami k umístění biosorbentů v terénu. Dále na Obr. 19 fotografie pořízené dne 7. 10. 2013 a 9. 10. 2013, znázorňující umístění vzorkovače na dvou z vybraných míst. Všechny vzorkovače byly rozmístěny ve dnech 7. – 9. 10. 2013.

K monitoringu byl vybrán lišejník, celým názvem Terčovka bublinatá (*Hypogymnia physodes*), který byl odebrán 6. 10. 2013 z jednoho stromu u obce Francova Lhota místní část Pulčín (49°13'14.027"N, 18°5'22.575"E). Místo odběru pochází ze Zlínského kraje, z území CHKO Beskydy a je situováno na jiho – západ při okraji trvale travnaté louky 680 m n. m. Od nejbližší dopravní komunikace je místo odběru vzdáleno více než 2 km vzdušnou čarou, v jeho okolí se nenachází obydlené území ani zde neprobíhá průmyslová činnost.

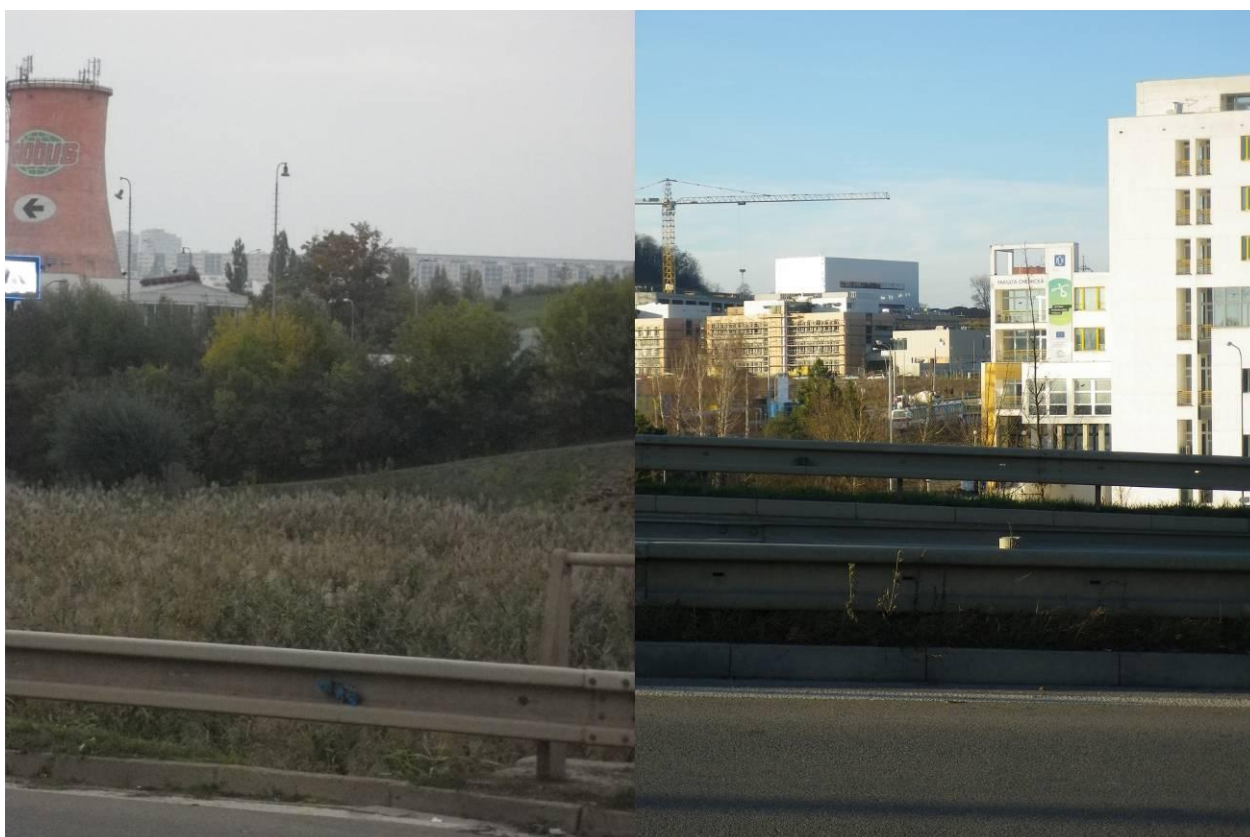
Každý z vzorkovačů byl tvořen z prodyšné umělohmotné sítě a obsahoval pouze výše jmenovaný druh lišejníku. Lokality umístění jsou názorně zaznačeny na mapě Obr. 20 a bližší informace jsou uvedeny v Tab. 3.

Vzorkovač se skládal ze tří jednotlivých částí, z nichž první část byla odebrána po 90-ti denní expozici, druhá část po 120-ti denním a poslední po 150-ti denním vystavení působení automobilové dopravy.

Po uplynutí 90–ti denní doby expozice byla z každého vzorkovače odejmuta první ze tří „tašek“. Po uplynutí 120–ti denní expozice byla z každého vzorkovače odejmuta druhá ze tří „tašek“. Po uplynutí 150–ti denní expozice byla z každého vzorkovače odejmuta poslední „taška“. Jednotlivé tašky byly opatrně vkládány do polyethylenových uzavíratelných pojmenovaných sáčků a transportovány do laboratoře, kde byly dále zpracovávány.



Obr. 18: *Tvorba biomonitorovacích prostředků pomocí bioindikátoru lišejníku Terčovka bublinatá.*



Obr. 19: *Fotografie zachycující umístění sítěk na svodidlech pro biosorbci Pd ze dne 7. 10. 2013 a 9. 10. 2013 na ulici Sportovní a na ulici Hradecká ve směru do centra.*



Obr. 20: Schématické označení umístění vzorkovačů na území města Brna (mapy.cz).

Tab. 3: *Přehled umístění a sběru sítěk s lišejníkem na území města Brna.*

					sběr		
	označení na mapě	název ulice	GPS	datum umístění	90 dní	120 dní	150 dní
1	A	Sportovní	49°13'1.656"N, 16°36'15.039"E	7. 10. 2013	5. 1. 2014	4. 2. 2014	6. 3. 2014
2	B	Kotlářská	49°12'24.625"N, 16°36'3.952"E	7. 10. 2014	5. 1. 2014	4. 2. 2014	6. 3. 2014
3	C	Hradecká (směr Řečkovice)	49°13'47.300"N, 16°34'48.300"E	9. 10. 2013	7. 1. 2014	6. 2. 2014	8. 3. 2014
4	D	Hradecká (směr centrum)	49°13'47.759"N, 16°34'47.560"E	9. 10. 2013	7. 1. 2014	6. 2. 2014	8. 3. 2014
5	E	Tomkovo náměstí	49°12'47.963"N, 16°38'16.412"E	8. 10. 2013	6. 1. 2014	5. 2. 2014	7. 3. 2014
7	F	Otakara Ševčíka	49°11'27.825"N, 16°38'54.364"E	8. 10. 2013	6. 1. 2014	5. 2. 2014	7. 3. 2014
6	G	Koliště	49°11'35.136"N, 16°36'57.035"E	8. 10. 2013	6. 1. 2014	5. 2. 2014	7. 3. 2014
8	H	Poříčí	49°11'11.716"N, 16°35'44.651"E	8. 10. 2013	6. 1. 2014	5. 2. 2014	7. 3. 2014
9	I	D2 (AVION Shopping Park)	49°9'17.185"N, 16°37'47.436"E	8. 10. 2013	6. 1. 2014	5. 2. 2014	7. 3. 2014

3.6.2. Rozklad a zpracování reálných vzorků

Tašky byly sušeny za laboratorní teploty. Před rozkladným procesem byl obsah tašky zbaven ochranné prodyšné sítě, zvážen na analytických vahách a celý obsah tašky byl kvantitativně převeden do varné baňky. Navážky vzorků lišejníku jsou uvedeny v Tab. 9. Extrakce palladia probíhala pomocí varné aparatury, viz Obr. 15, ve které byl lišejník rozkládán ve směsi kyselin, v lučavce královské (1:3 HNO_3 : HCl).



Obr. 21: *Sesbírané vzorky po expozici 90, 120 a 150 dní.*

Nejprve bylo do varné baňky s lišejníkem přidáno odpovídající množství koncentrované kyseliny dusičné. Do 5 g vzorku lišejníku bylo použito 15 cm³ HNO₃, pro 5 – 10 g lišejníku bylo použito 30 cm³ HNO₃. Vzorek byl intenzivně promíchán, aby došlo ke smočení veškerého povrchu lišejníku kyselinou dusičnou. Varná baňka byla přikryta hodinovým sklíčkem a ponechána do druhého dne v klidu. Následující den bylo přidáno adekvátní množství (45 cm³ nebo 90 cm³) koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Baňka byla promíchána, byl vložen varný kamínek. Baňka byla uchycena do topného hnízda pod zpětný chladič napojený na vodovod se studenou vodou a byl započat rozkladný proces. Rozkladný proces probíhal od doby plynulého varu nepřerušovaně 2 hodiny, poté bylo přidáno 25 cm³ nebo 50 cm³ destilované vody a směs byla vařena ještě po dobu 15 minut. Poté byl vypnut ohřev a přibližně 20 minut byla aparatura nechána chladnout. Po zkondenzování veškerých par ze stěn chladiče a ochlazení varné baňky na laboratorní teplotu byl extrakt přefiltrován pomocí filtračního papíru a analytické nálevky.

Filtrát byl jímán do kádinky, ve které byl odpařen elektrickou topnou deskou na objem 50 cm³. K roztoku vzorku bylo přidáno činidlo diacetyldioxim tak, aby jeho koncentrace v roztoku odpovídala 3,440 mmol·dm⁻³.

Sorpce i eluce vzorků probíhaly dle optimalizované metody SPE pomocí silikagelu C18 firmy Agilent typ Bond Elut C18. Sada obsahující tři rozložené vzorky z jednoho monitorovaného úseku byla vždy sorbována na jedné kolonce v pořadí 150-ti denní, 120-ti denní a 90-ti denní vzorek. Eluáty byly jímány do teflonových misek, byly odpařeny téměř do sucha a pomocí roztoku $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové byly kvantitativně převedeny do 10 cm^3 odměrných baněk. Z odměrného roztoku vzorku byl do plastové vialky odpipetován 1 cm^3 , jež byl analyzován za optimálních podmínek metody stanovení palladia metodou ET – AAS. Měření reálných vzorků předcházelo proměření šestibodové kalibrační křivky.

3.7. Metodika vyhodnocení analytických výsledků

K vyhodnocení naměřených dat bylo použito kalibrační závislosti. Pro vymezení pracovního rozsahu bylo proměřeno deset kalibračních roztoků o různé koncentraci, jejichž rozmístění bylo ekvidistantní podél celého rozsahu.

Statistické vyhodnocení experimentálních dat bylo provedeno na základě podkladů uvedených v české státní normě ČSN ISO 8466, část 1: statistické hodnocení lineární kalibrační funkce.

3.7.1. Test homogenity rozptylů

Ke zjištění homogenity rozptylů je nutné paralelně desetkrát změřit nejnižší a nejvyšší bod kalibrační křivky (x_1 a x_{10}). Pro koncentrace x_1 a x_{10} bylo získáno deset hodnot $y_{i,j}$ a všechny tyto data byly použity k výpočtu hodnot rozptylů s_1^2 a s_2^2 , dle vztahu (1):

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1}, \quad (1)$$

kde n je počet opakovaných měření a \bar{y}_i je průměr naměřených hodnot, který lze vyjádřit vztahem (2) pro $i=1$ nebo $i=10$:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i}, \quad (2)$$

Pro určení významnosti odchylky rozptylu v mezních hodnotách pracovního rozsahu se nejčastěji používá F-test. Testovaná hodnoty PG_1 , se srovnává s tabelovanými hodnotami, F-rozdělení dle vztahu (3):

$$PG_1 = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \text{ pro } s_{10}^2 > s_1^2, \quad (3)$$

$$PG_1 = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ pro } s_1^2 < s_{10}^2. \quad (4)$$

Je-li $PG_1 \leq F_{f1;f2;0,99}$ není rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 významný. Jedná-li se ovšem o $PG_1 > F$ je rozdíl rozptylů s_1^2 a s_2^2 významný [70].

3.7.2. Test linearity

Test linearity lze provést grafickým znázorněním kalibrační závislosti společně s vyobrazením vypočtené regresní přímky. Nelinearita kalibračních dat je zřejmá v porovnání s regresní závislostí.

Početně lze linearitu popř. nelinearitu kalibrační závislosti vyjádřit pomocí rozdílů hodnot rozptylů DS^2 , jež jsou uvedeny v ČSN ISO 8466-1, ČSN ISO 8466-2. Testována linearita kalibrační závislosti lineární i nelineární, je vypočtena pomocí reziduální směrodatné odchylky kalibrační funkce.

$$DS^2 = (N - 2) \cdot s_{y1}^2 - (N - 3) \cdot s_{y2}^2, \quad (5)$$

kde N je počet bodů tvořící kalibrační křivku.

Reziduální směrodatná odchylka lineární kalibrační funkce, vztah (6):

$$s_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N - 2}}. \quad (6)$$

Reziduální směrodatná odchylka nelineární kalibrační funkce, vztah (7):

$$s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i + cx_i^2)]^2}{N - 3}}. \quad (7)$$

Hodnota PG_2 , jež byla opětovně porovnána s tabelovanými hodnotami F-testu lze vypočíst dle vztahu (8):

$$PG_2 = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}. \quad (8)$$

Je-li hodnota $PG_2 \leq F_2$, kalibrační funkci lze považovat za lineární, nelineární kalibrační funkce nevede k lepší těsnosti.

Je-li hodnota $PG_2 > F_2$, kalibrační funkci nelze považovat za lineární, nelineární kalibrační funkce vede k výrazně lepší těsnosti. Pro získání lineární kalibrační funkce je potřeba zúžit pracovní rozsah nebo naměřené hodnoty vyhodnotit nelineární funkcí [70].

3.7.3. Kalibrace a charakteristiky metody

Kalibrační křivku získáme proměřením deseti roztoků tvořenými hodnotami x_i a y_i . Není dovoleno do tohoto měření zahrnovat slepé stanovení. Z předchozího předpokladu prokázáním linearity dojde k vytvoření kalibrační funkce prostřednictvím lineární regresní analýzy s koeficienty a a b , kdy x je nezávislou proměnnou vyjadřující koncentraci a y závislou proměnnou vyjadřující absorbanci, získáme lineární závislost vyjádřenou rovnicí $y = ax + b$. Tato rovnice vyjadřuje předpokládanou reálnou funkci a je omezena rozptylem hodnot. Mírou rozptýlení naměřených hodnot kolem kalibrační křivky je reziduální směrodatná odchylka s_y .

Pro každou hodnotu x existuje interval spolehlivosti, který zahrnuje skutečnou hodnotu y . Okrajové body intervalu ohraničují kalibrační funkci. Mezi tímto ohraničením lze nalézt skutečnou kalibrační funkci pro úroveň významnosti α , jež je určena t -rozdělením dle Studenta.

Horní mez intervalu spolehlivosti, vztah (9):

$$x_{1,2} = \frac{y-a}{b} + \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right), \quad (9)$$

dolní mez intervalu spolehlivosti, vztah (10):

$$x_{1,2} = \frac{y-a}{b} - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right), \quad (10)$$

kde t je kvantil t -rozdělení podle Studenta [70].

3.7.4. Mez detekce

Mezí detekce (LOD) je statisticky získaná hodnota. Limit detekce je definován jako absolutní množství nebo koncentrace analytu, jež poskytuje signál roven trojnásobku směrodatné odchylky signálu pozadí (blanku). Dle statistické metody zvané Tři sigma (3σ), je mez detekce vyjádřena vztahem (11):

$$LOD = \frac{3 \cdot s_B}{S}, \quad (11)$$

kde S je citlivost, udána směrnici kalibrační křivky a s_B směrodatná odchylka signálu slepého pokusu [71].

3.7.5. Mez stanovitelnosti

Mez stanovitelnosti (LOQ) je nejnižší množství analytu, jež můžeme danou metodou stanovit s určitou pravděpodobností a lze ji vyjádřit vztahem (12):

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_B}{S}, \quad (12)$$

kde s_B je směrodatná odchylka signálu slepého pokusu a S je citlivost, udána směrnici kalibrační křivky [71].

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Optimalizace ET – AAS

4.1.1. Teplotní program pro stanovení Pd

Pro zjištění optimálních podmínek metody ET - AAS bylo zapotřebí optimalizovat teploty čtvrtého a šestého kroku teplotního programu, tedy teploty pyrolýzy a teploty atomizace.

Optimalizace teplotního programu, jak teplota pyrolýzy tak teplota atomizace byly provedeny pro dvě vlnové délky. Pro vlnovou délku 244,8 nm a 247,6 nm. U obou vlnových délek byly výsledkem maximální absorbance při shodných teplotách.

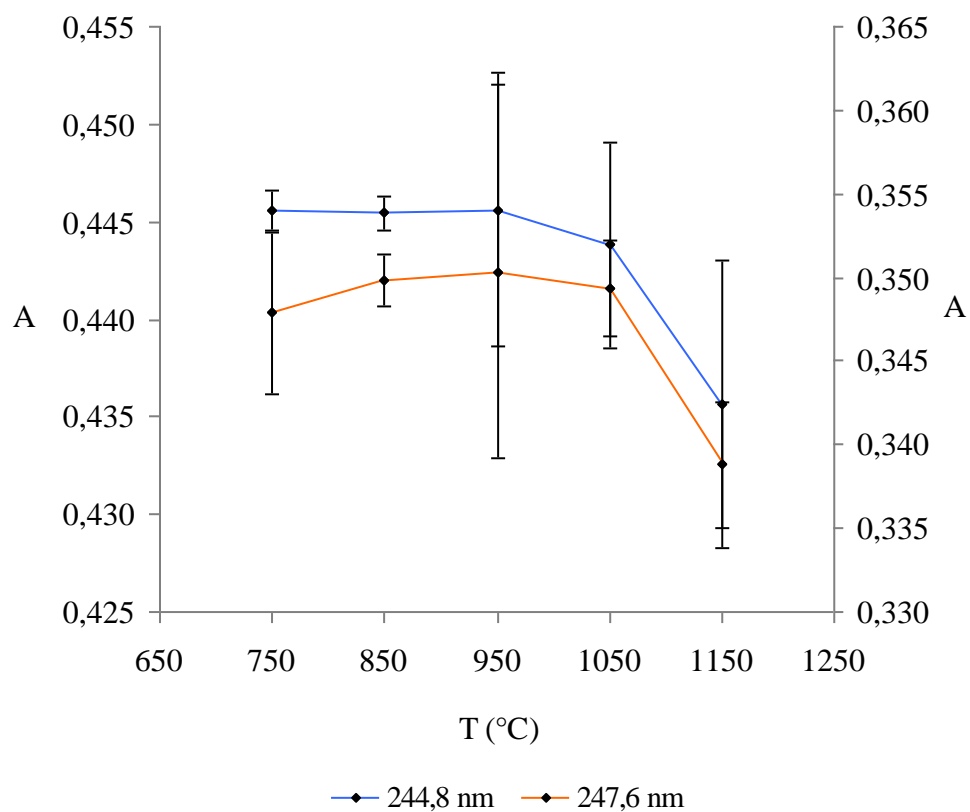
Teplota pyrolýzy byla proměřována od 750 – 1 150 °C s krokem 100 °C. Z výsledné závislosti, Graf 1, průměrných absorbancí na měnících se teplotách byla vyčtena maximální hodnota absorbance. Při této teplotě byl signál a plocha píku největší, hodnota byla považována za nejvhodnější teplotu pyrolýzy. Optimalizovaná teplota pyrolýzy byla stanovena na 950 °C.

U teploty atomizace, kdy byly proměřovány teploty od 1 800 – 2 300 °C s krokem 100 °C. Z výsledné závislosti, Graf 2, průměrných absorbancí na měnících se teplotách atomizace byla opět vyčtena maximální hodnota absorbance. Maximální hodnota byla zároveň zvolena za neoptimálnější teplotu atomizace, její hodnota činí 2 200 °C.

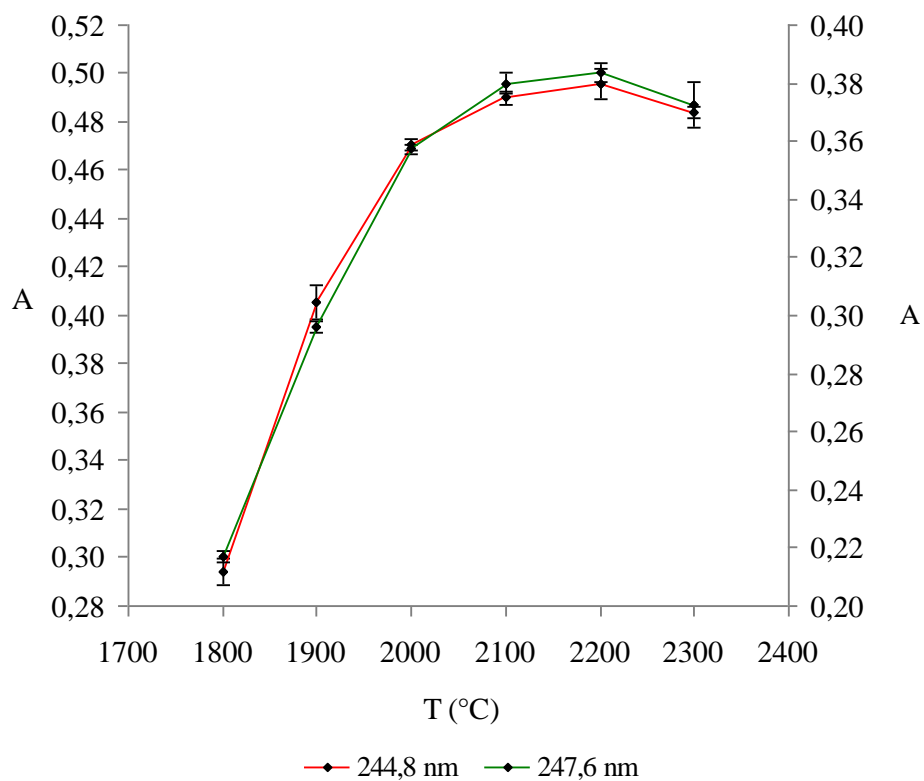
Optimalizace teplotního programu a zvolení optimálních teplot zaručuje eliminaci potenciálních interferencí způsobované přítomností nežádoucích prvků. Při nevhodně zvolených teplotách především pyrolýzy a v první řadě atomizace, může docházet k nedokonalé tvorbě atomů palladia ať už nadměrnou interakcí se samotnou maticí či zastíněním jiným přítomným prvkem. Výsledný teplotní program je uveden v Tab. 4.

Tab. 4: *Teplotní program ET – AAS pro stanovení palladia.*

krok	proces	teplota (°C)	nárůst teploty (°C/s)	doba setrvání (s)	čas (s)
1.	sušení 1	90	5	20	34,0
2.	sušení 2	105	3	20	25,0
3.	sušení 3	110	2	10	12,5
4.	pyrolýza	950	250	10	13,4
5.	atomizace	2 200	1 400	6	6,9
6.	čištění	2 400	500	4	4,4



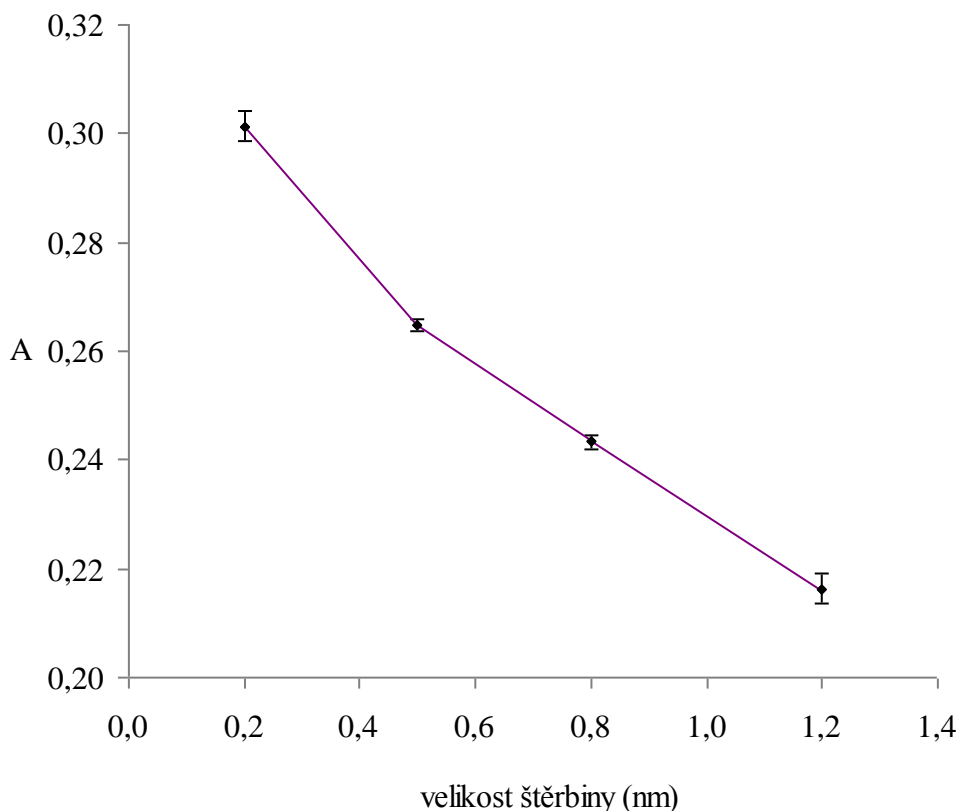
Graf 1: Závislost absorpance na měnící se teplotě pyrolýzy.
Pravá osa y znázorňuje 247,6 nm, levá osa y 244,8 nm.



Graf 2: Závislost absorpance na teplotě atomizace.
Pravá osa y znázorňuje 247,6 nm, levá osa y 244,8 nm.

4.1.2. Závislost velikosti štěrby na stanovení Pd

Z nabídnutých možností velikostí štěrbin byla nejvhodnější velikost štěrby 0,2 nm. Vyplývá to ze závislosti, Graf 3, průměrných absorbancí na velikosti štěrby. Tato závislost byla naměřena při vlnové délce 247,6 nm a optimalizovaném teplotním programu.



Graf 3: Závislost absorbance na velikosti štěrby

4.1.3. Kalibrační křivka

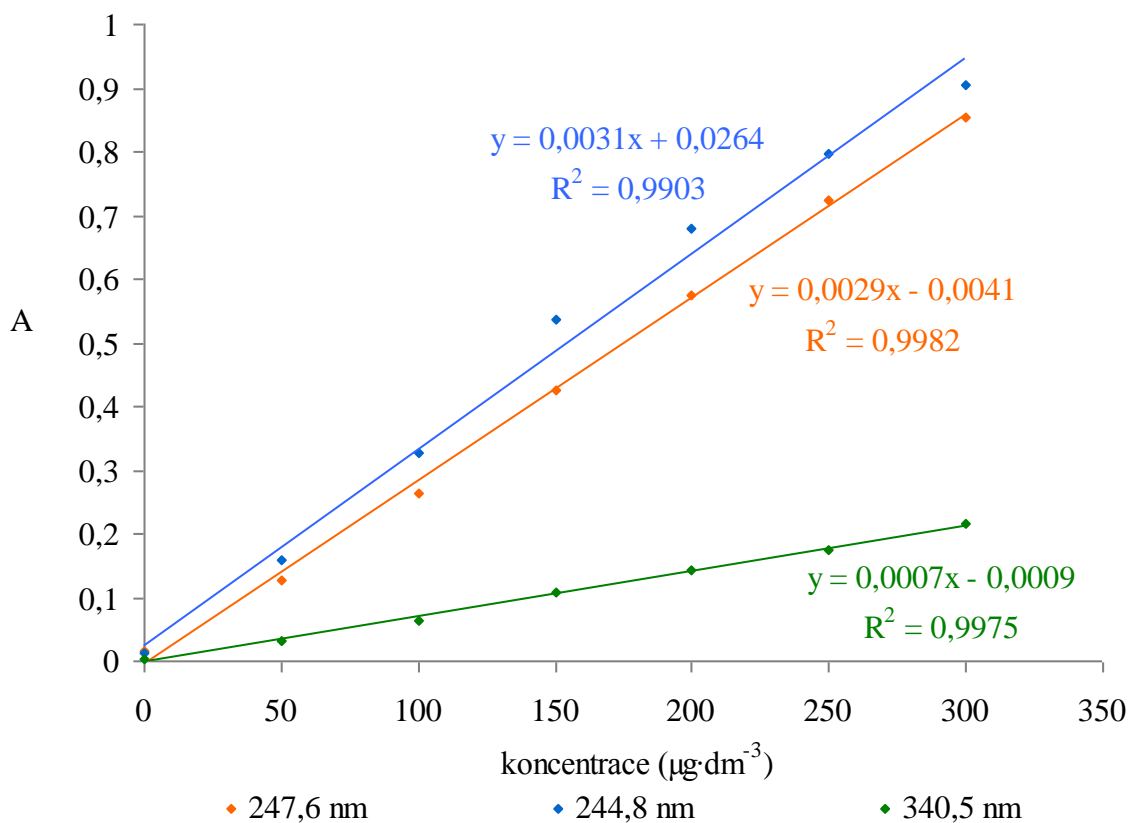
Porovnání kalibračních závislostí při třech vlnových délkách 244,8 nm, 247,6 nm a 340,5 nm je zobrazeno v Graf 4. Přesto, že směrnice kalibrační křivky vlnové délky 247,8 nm nebyla největší, byla tato vlnová délka zvolena jako optimální pro stanovení Pd pomocí ET – AAS, neboť vykazuje nejlineárnější charakter ze všech tří vlnových délek.

Pro dílčí měření byla vždy před zahájením samotného měření sestavena kalibrační křivka s vhodně zvoleným rozsahem palladia, nejčastěji volená kombinace byla šestibodová závislost v rozsahu 50 – 300 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Pd}$.

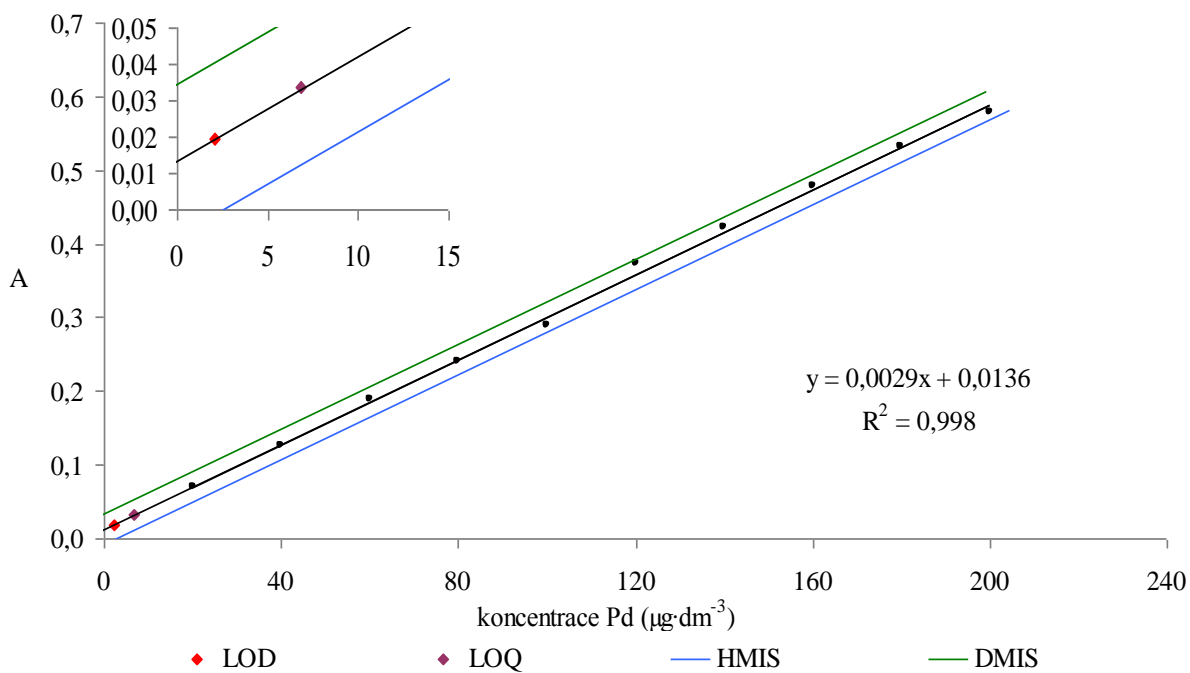
Ke statistickému vyhodnocení testu linearity, testu homogenity rozptylu, stanovení meze detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ) byla proměřena kalibrační závislost s ekvidistantně rozmístěnými deseti kalibračními roztoky. Rozsah kalibrační závislosti se pohyboval v rozmezí 20 – 200 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ palladia. Kalibrační křivka byla zhodnocena dle pokynů normy ČSN ISO 8466 – 1 a hodnoty LOD a LOQ byly vypočteny metodou 3σ (tři sigma) [71].

V Graf 5 je znázorněno grafické řešení kalibrační závislosti a v Tab. 5 jsou shrnuty hodnoty vypočtené z kalibrační závislosti. Test homogenity prokázal, že hodnota PG_1 je menší, než tabelovaná hodnota $F_{f1;f2;0,99}$, z čehož vyplývá, že rozdíl mezi testovanými rozptyly není významný. Rozptyl je homogenní. Hodnota PG_2 , testu linearity zahrnující porovnání

směrodatných odchylek lineární i nelineární funkce, je také menší, než tabelovaná hodnota F. Kalibrační závislost je v daném koncentračním rozsahu lineární.



Graf 4: Porovnání kalibračních závislostí jednotlivých vlnových délek.



Graf 5: Grafické znázornění kalibrační křivky s vyznačeným horním a dolním intervalem spolehlivosti, mezi detekce (LOD) a mezi stanovitelnosti (LOQ).

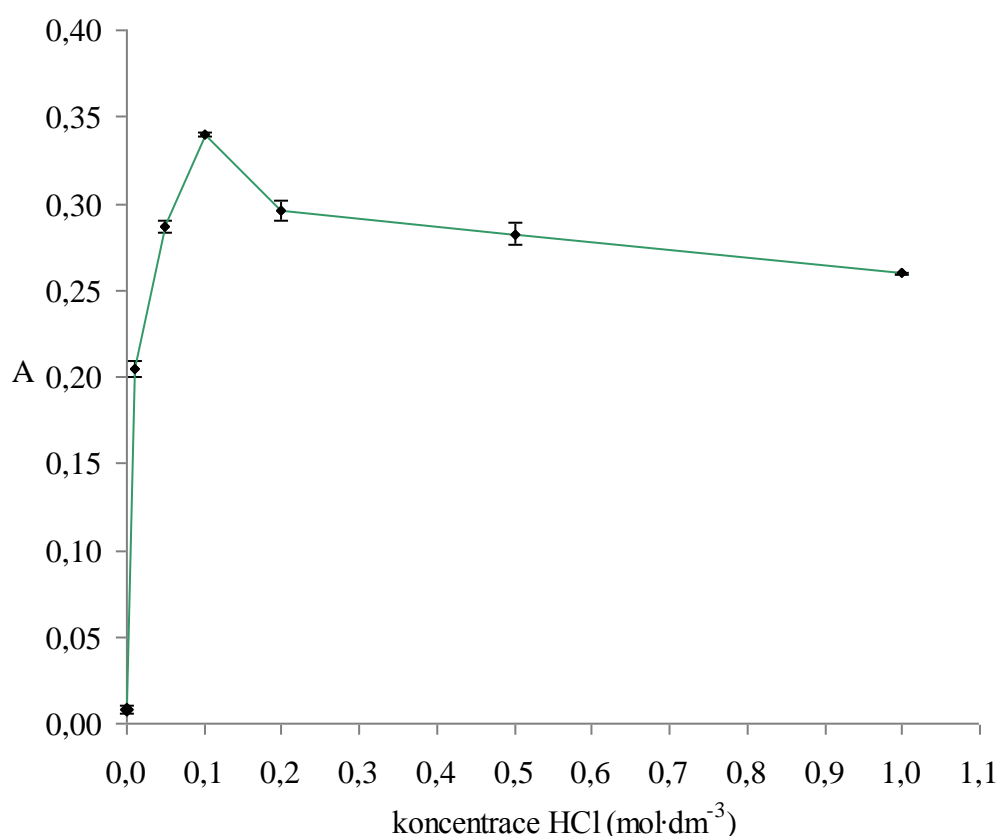
Tab. 5: Hodnoty vypočtené z kalibrační křivky.

hodnoty vypočítané z kalibrační křivky

metoda 3σ	LOD	2,055	$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
	LOQ	6,851	$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
test homogenity rozptylu	PG_1	6,112	
	$F_{f1;f2;0,99}$	6,541	
test linearity	PG_2	0,781	
	F	4,899	

4.1.4. Posouzení vlivu acidity na stanovení Pd

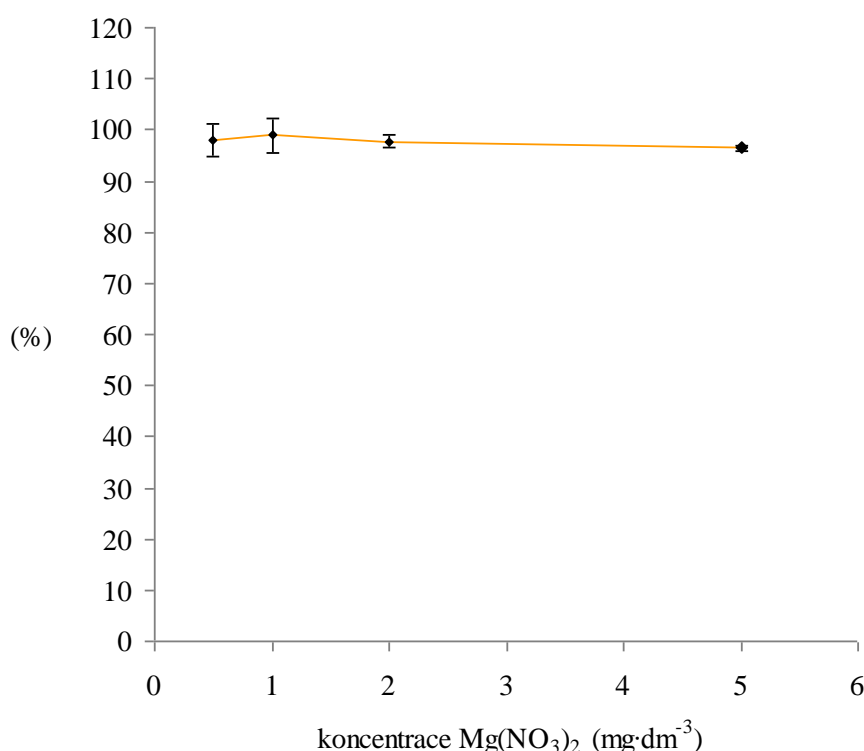
Veškeré připravené roztoky palladia byly připravovány a uchovávány v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Kyselé prostředí je nutné pro udržení palladia v roztoku a zabránění jeho potenciální nežádoucí sorpci na skleněné stěny nádob. Dle výsledného Graf 6 lze říci, že nejintenzivnější odezva byla naměřena při použití $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové. Kyselina chlorovodíková o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ byla použita jako médium u všech měření. Časté využití námi zvolené koncentrace kyseliny chlorovodíkové je doloženo také mnoha jinými experimentálními analýzami Pd.

**Graf 6:** Závislost znázorňující vliv koncentrace HCl na stanovení Pd.

4.1.5. Posouzení vlivu modifikátoru na stanovení Pd

Modifikátory matrice mohou výrazně napomáhat k eliminaci negativních interferencí. Modifikátor o vhodné koncentraci je schopen vytvořit těkavější matrici a výrazně tak ovlivnit rozklad samotné matrice při pyrolýze. Naopak zvolením nevhodného modifikátoru může dojít k nežádoucí pozitivní interferenci. V praxi se nejčastěji používá modifikátor dusičnan hořečnatý, jehož vliv byl jednou z dílčích úloh tohoto měření, a dusičnan palladnatý, který nemohl být použit z důvodu obsahu palladia a zřejmou pozitivní interferencí.

Pro posouzení vlivu bylo proměřeno několik koncentrací modifikátoru dusičnanu hořečnatého. Z naměřených dat Graf 7 vyplývá, že daný modifikátor matrice pro ET – AAS nemá žádný významný vliv při stanovování palladia. Průměrné absorbance naměřeny u jednotlivých koncentrací modifikátoru byly vztaženy k absorbanci $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pd, která byla pro toto posouzení považována za 100 % hodnotu.



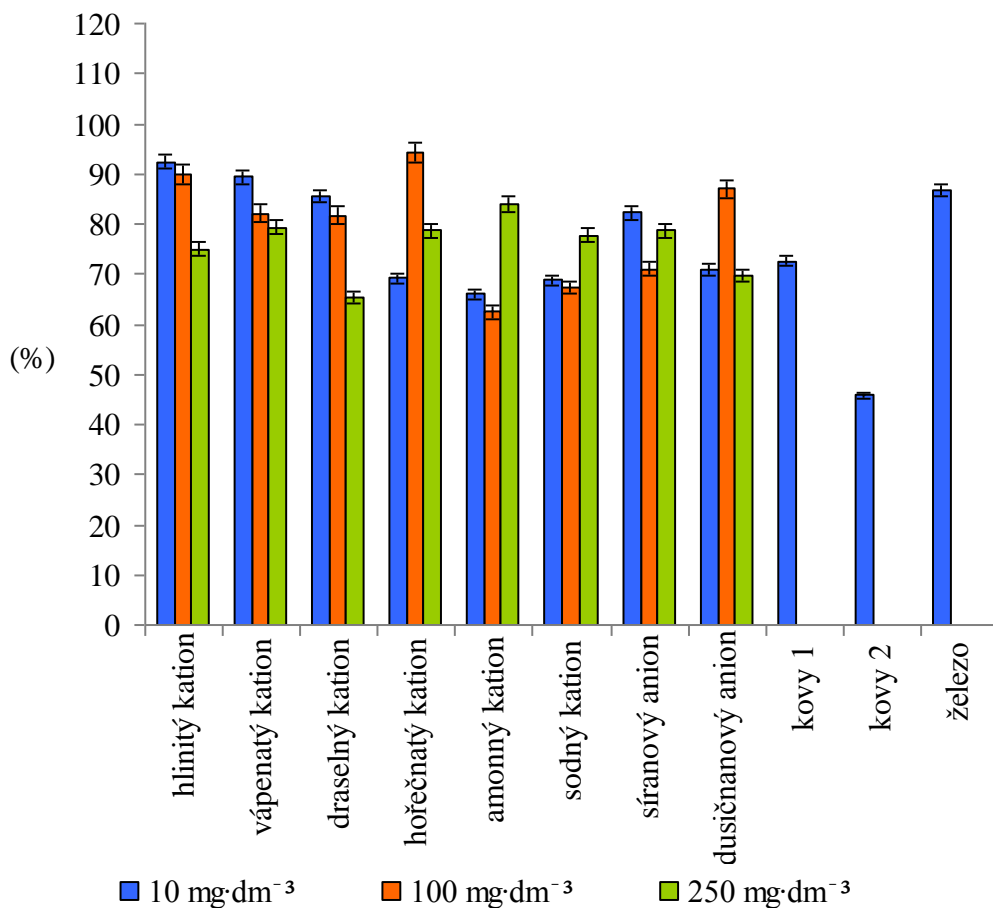
Graf 7: Procentuální závislost vlivu koncentrace modifikátoru na stanovení Pd.

4.1.6. Posouzení vlivu vybraných iontů na stanovení Pd

Mezi jednotlivé stupně optimalizace metody ET – AAS pro stanovení Pd bylo zařazeno také posouzení vlivu vybraných iontů. Cílem experimentálního měření této diplomové práce je analýza reálných vzorků lišejníků monitorujících Pd v okolí dopravně frekventovaných silnic. Proto byly vybrány ionty nacházející se v ovzduší i vodách a byl také posouzen vliv některých kovů.

Výsledky měření vlivu vybraných iontů a kovů na stanovení Pd jsou uvedeny v Graf 8, žádný z iontů nezpůsobil pozitivní, ani významnou negativní chybu měření. Pouze skupina kovů 2, která obsahovala směs Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, V a Zn, působila negativněji. Z naměřených dat lze dále vypožorovat, že s rostoucí koncentrací Al^{3+} , Ca^{2+} a K^{+} roste negativní vliv na stanovení Pd.

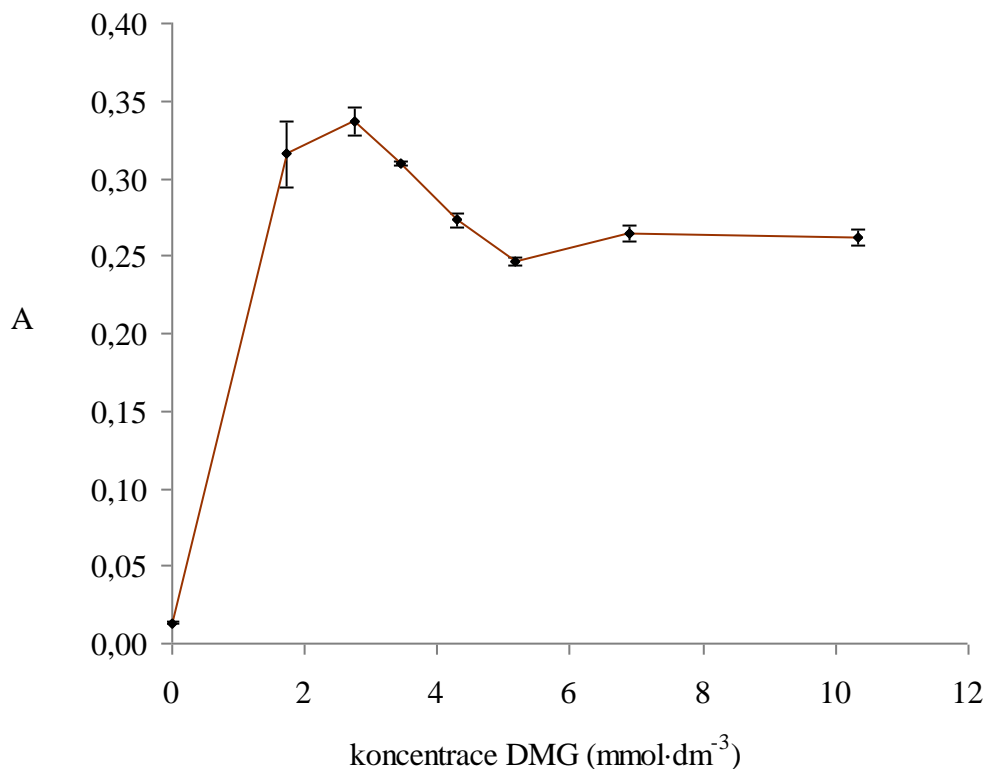
Pro sestavení celkového grafu byly průměrné hodnoty absorbancí jednotlivých iontů o různých koncentracích vztaženy na procentuální hodnotu. Zde 100 % tvoří průměrná hodnota absorpance $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pd, která byla změřena na počátku celého měření v $\frac{1}{3}$, ve $\frac{2}{3}$ a na konci celého měření vlivu iontů a kovů.



Graf 8: Vliv iontů na stanovení palladia metodou ET – AAS.

4.1.7. Posouzení vlivu diacetyldioximu (DMG) na stanovení Pd

Diacetyldioxim je selektivní činidlo, které s palladiem tvoří komplex. Mezi jednotlivé dílčí optimalizace metody bylo zařazeno také vypořádání vlivu koncentrace přidaného činidla na intenzitu absorpčního signálu. Z výsledného Graf 9 vyplývá, že nejintenzivnějšího signálu absorbance bylo dosaženo u $3,440 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ DMG.



Graf 9: Vliv koncentrace diacetyldioximu na stanovení Pd pomocí ET – AAS.

4.2. Optimalizace metody SPE s použitím modifikovaného silikagelu C18

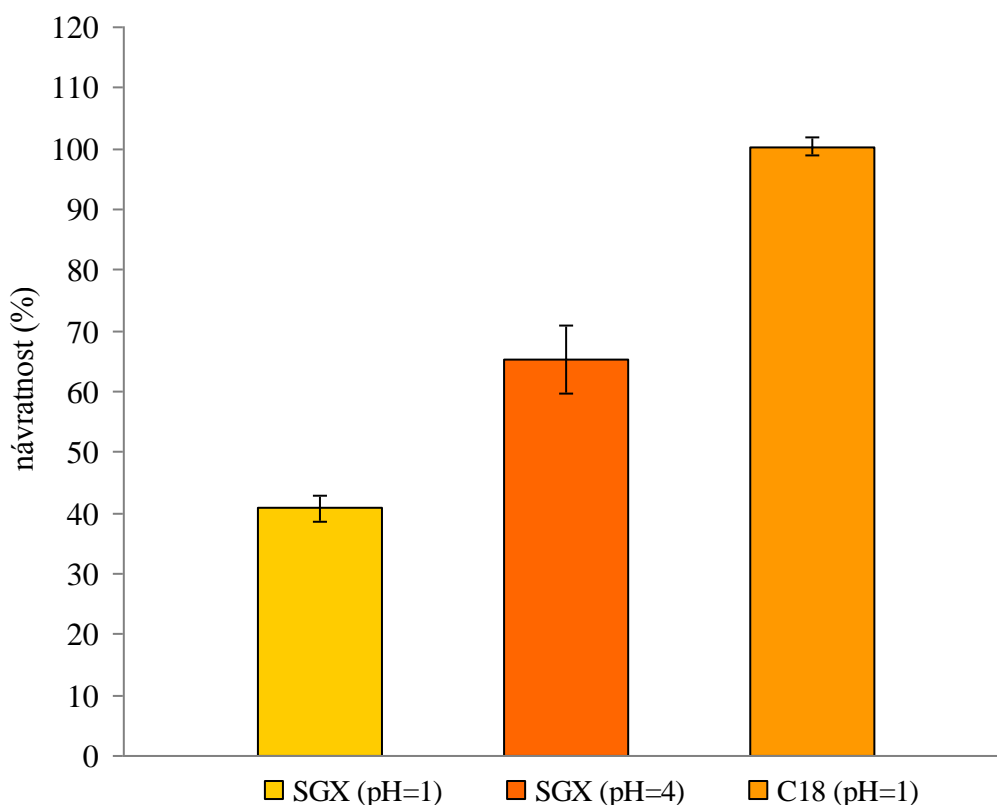
4.2.1. Výběr vhodného sorbentu

Principem sorpce byla separace palladia na základě reakce tohoto kovu se selektivním činidlem diacetyldioximem (DMG) za vzniku komplexu $\text{Pd}(\text{DMG})_2$. V kyselém prostředí je tento komplex velmi stálý, cílem bylo navázání komplexu na pevný sorbent.

Postup byl sestavován dle článku [51], ve kterém nebyl uveden přesný popis sorbentu. Z počátku bylo tedy předpokládáno, že byl použit silikagel SGX. Nicméně po provedení několika zkušebních sorpcí v prostředí $\text{pH} = 1,0$ nebylo zdaleka dosaženo uspokojivých výsledků účinnosti sorpce. Maximální průměrná účinnost zakoncentrování na těchto kolonkách dosáhla pouze 40,78 %. Z dostupných dat literárního zdroje vyplynulo, že procentuálně úspěšnější sorpce probíhá v prostředí $\text{pH} = 4,0$. Ovšem ani v tomto případě, který byl ověřen několika zkušebními sorpčními cykly, nebylo dosaženo dostatečné výtěžnosti sorpce. Zde dosáhla maximální průměrná účinnost zakoncentrování na 65,35 %. Po těchto dvou nezdařených postupech byl vyzkoušen pevný sorbent silikagelu, modifikovaný okta-decylovou skupinou, silikagel C18. Tento sorbent prokázal dosud nejvyšší

schopnost poutat komplex palladia. Silikagel modifikovaný oktadecylovým řetězcem v kolonkách Agilent dosáhl 100,3 % účinnosti zakoncentrování. U dlouhého řetězce s volnými OH skupinami dochází k disociaci vodíkového kationtu a molekula komplexu $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ je snadněji vázána. Tento sorbent byl tedy použit v optimalizačním procesu jednotlivých dílčích kroků. Bylo zjištěno vyšší návratnosti při použití $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl v absolutním ethanolu jako elučního činidla ve srovnání s $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl v acetonu. Dále bylo zjištěno, že při nadměrném vysušení odparku (do sucha) docházelo až k 50 % ztrátě analytu.

V Graf 10 je zobrazeno hrubé procentuální porovnání výše popsanych zkušebních sorpcí. Z grafického zobrazení jasně vyplývá procentuálně nejúspěšnější postup sorpce s daným typem sorbentu.

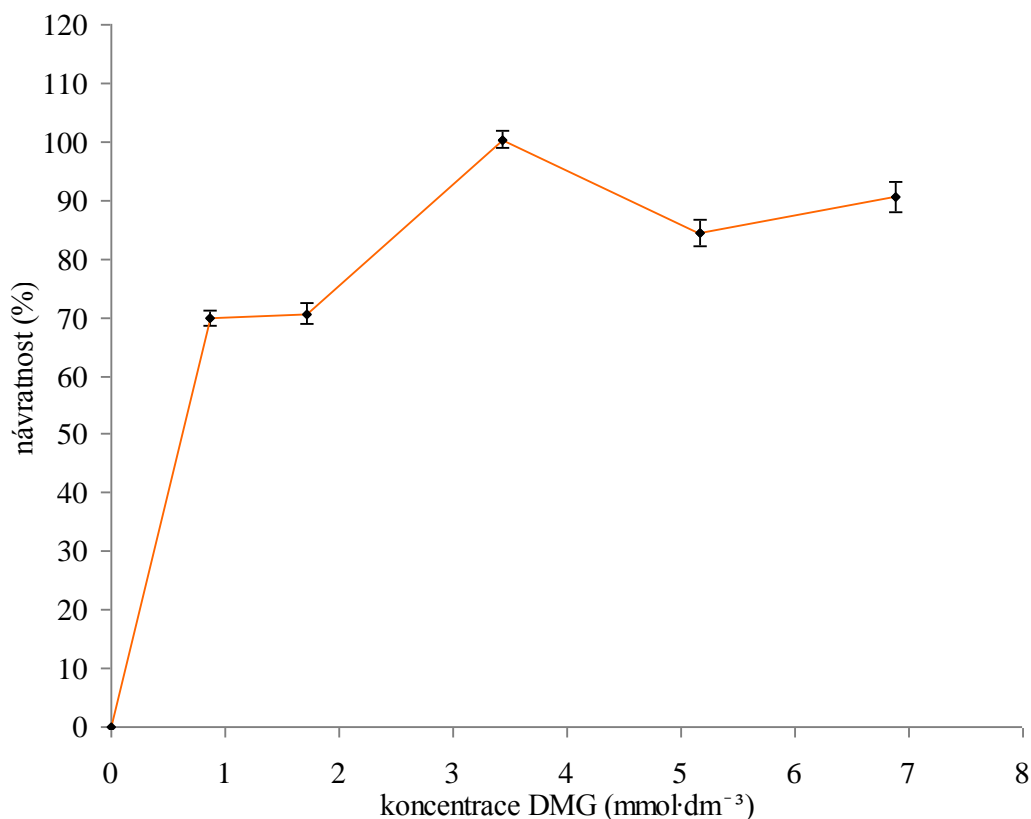


Graf 10: Grafické znázornění účinnosti sorpce palladia za použití sorbentu silikagel SGX v prostředí odlišného pH a za použití sorbentu C18.

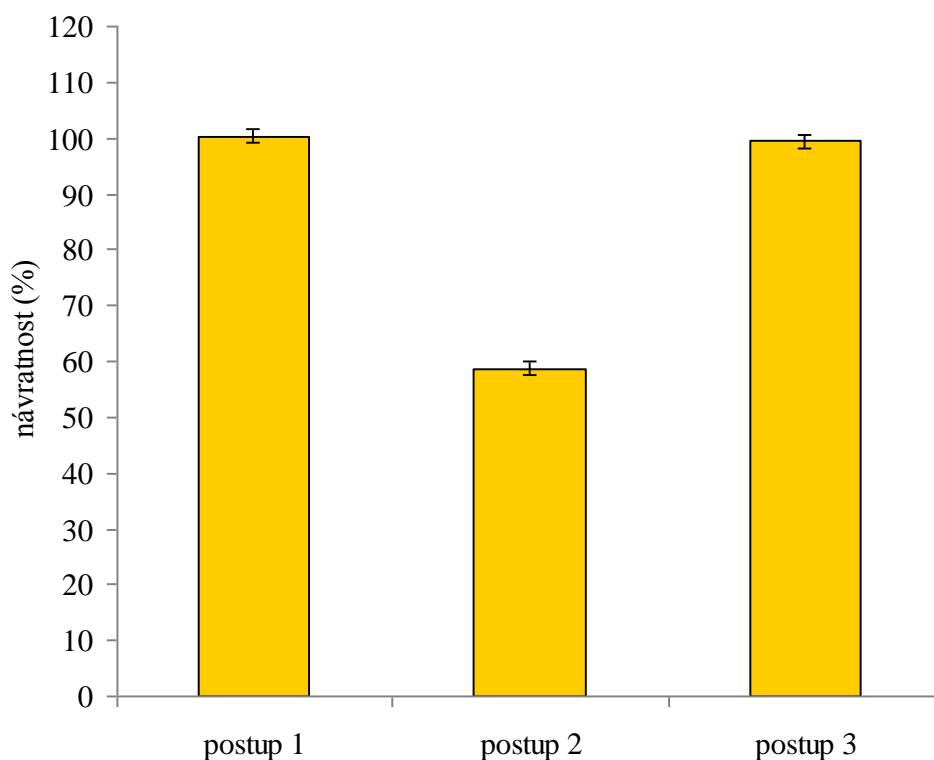
4.2.2. Posouzení vlivu koncentrace DMG na účinnost sorpce Pd

Pro zajištění vzniku komplexu $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ musel být přítomen vždy přebytek selektivního činidla v porovnání množství palladia ve vzorku. K určení optimálního poměru množství činidla k palladiu byla vytvořena závislost vlivu koncentrace DMG na účinnost sorpce. Z pěti různých koncentrací (0,8611; 1,722; 3,440; 5,166; 6,880 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$), jejichž vliv na účinnost sorpce byl posuzován, byla vybrána a považována za optimální koncentrace 3,440 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ DMG. Naměřené hodnoty znázorňující výsledné procentuální zastoupení všech pěti posuzovaných roztoků je uveden v Graf 11.

Experimentálními pokusy postupů aplikace selektivního činidla diacetyldioximu na sorbent popř. do roztoku s obsahem palladia měl být optimalizován způsob aplikace činidla a také určeno vhodné místo ke vzniku potřebného komplexu. Porovnáním postupů, jejichž podrobné popisy jsou uvedeny v kapitole 3.4.3, a jejichž výsledky jsou graficky znázorněny v Graf 12 bylo zjištěno, že nejmenší účinnosti je dosaženo v postupu 2, kdy bylo činidlo naneseno do kolonky se sorbentem C18 a až následně byl dávkován roztok s obsahem palladia. Pravděpodobně nebylo na sorbentu zachyceno veškeré potřebné množství činidla a po nadávkování vzorku s palladiem nebylo k dispozici dostatečné množství činidla k tvorbě komplexu. V postupu 3 bylo činidlo nadávkováno jak na sorbent, tak bylo obsaženo v roztoku s palladiem. A vzhledem k tomu, že téměř stejného výsledku bylo dosaženo v postupu 1, kdy bylo činidlo obsaženo pouze roztoku vzorku s obsahem palladia, byl postup 1 vybrán za vyhovující provedení aplikace DMG. Komplex $\text{Pd}(\text{DMG})_2$, který je následně zakoncentrováván vzniká tedy již v odměrné baňce v prostředí $\text{pH} = 1$.



Graf 11: Vliv koncentrace DMG na účinnost sorpce palladia pomocí C18.



Graf 12: Vliv aplikace DMG na účinnost sorpce palladia pomocí C18.

4.2.3. Vliv vybraných elučních činidel na eluci Pd za použití silikagelu C18

Působením elučního činidla bylo vytěsnění komplexu palladia z pevného sorbentu. Pro tento proces byly vybrány některé z organických rozpouštědel. Ty plní funkci desorpce, ovšem ne všechny poskytují stejnou, dostatečnou odezvu.

Eluce byla prováděna vždy paralelně čistým organickým rozpouštědlem a rozpouštědlem s obsahem $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové. Z výsledků je patrné, že vyšší účinnost desorpce měla rozpouštědla s obsahem kyseliny. Tento trend odpovídá faktu, že komplex palladia s diacetyldioximem je stabilní pouze při nízkém pH.

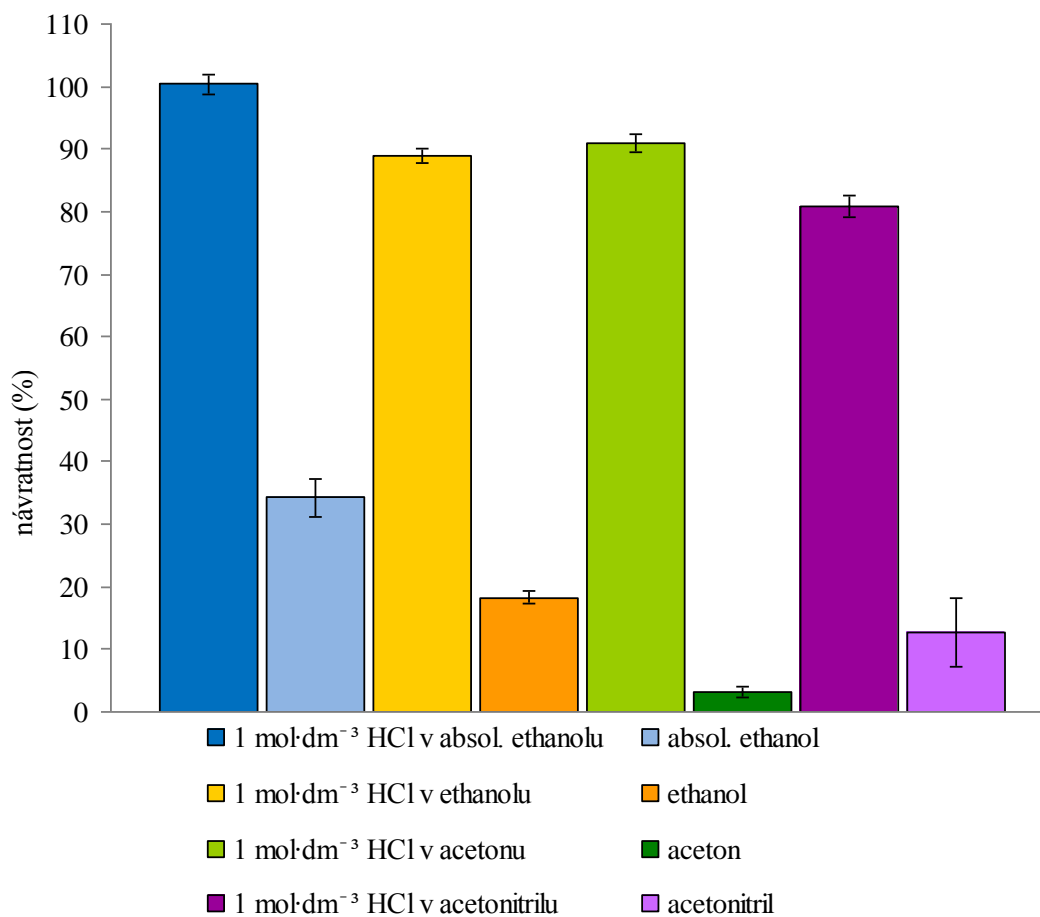
Měření prokázalo 100 % účinnost eluce pro eluční směs $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl v absolutním ethanolu. Dalším úspěšným elučním činidlem byla směs $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl v acetonu. Za optimální eluční činidlo byl zvolen roztok $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl v absolutním ethanolu, který byl používán u všech dílčích kroků optimalizace metody SPE pomocí oktadecylem modifikovaného silikagelu.

Výsledný Graf 13, vyjadřující procentuální účinnost desorpce, je uveden níže.

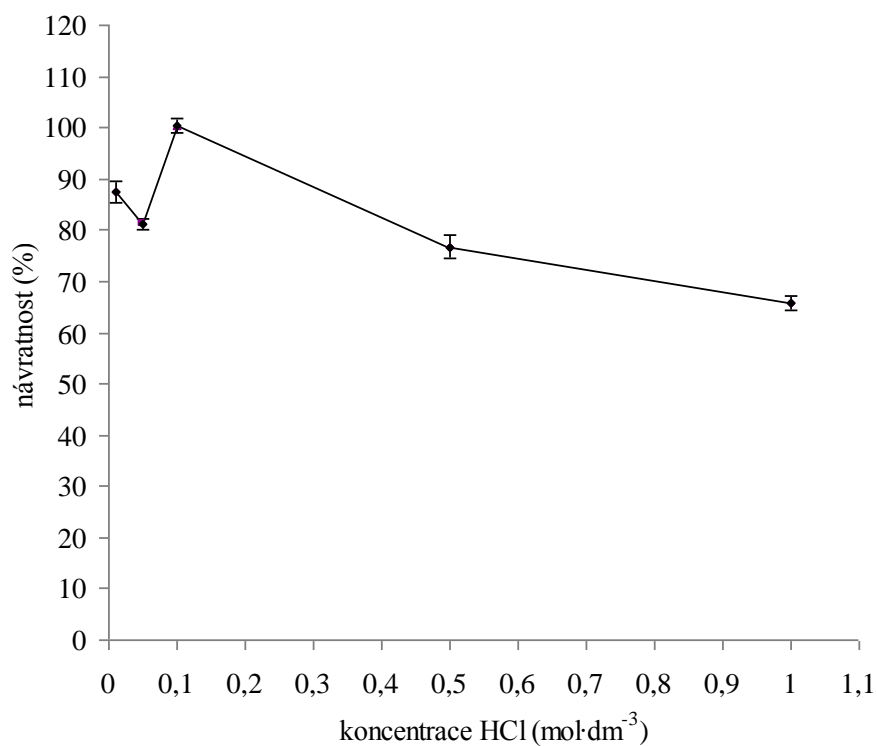
4.2.4. Posouzení vlivu acidity na účinnost sorpce Pd za použití silikagelu C18

Kyselina chlorovodíková poskytuje prostředí s nízkým pH, ve kterém jsou ideální podmínky ke vzniku komplexu palladia se selektivním činidlem. Díky nízkému pH a vzniku tohoto stabilního komplexu může docházet k účinné sorpci prostřednictvím pevného sorbentu C18.

Graf 14 jednoznačně zobrazuje vhodnou koncentraci HCl pro kvantitativní sorpci palladia.



Graf 13: Vliv vybraných elučních činidel na desorpci palladia ze sorbentu C18.

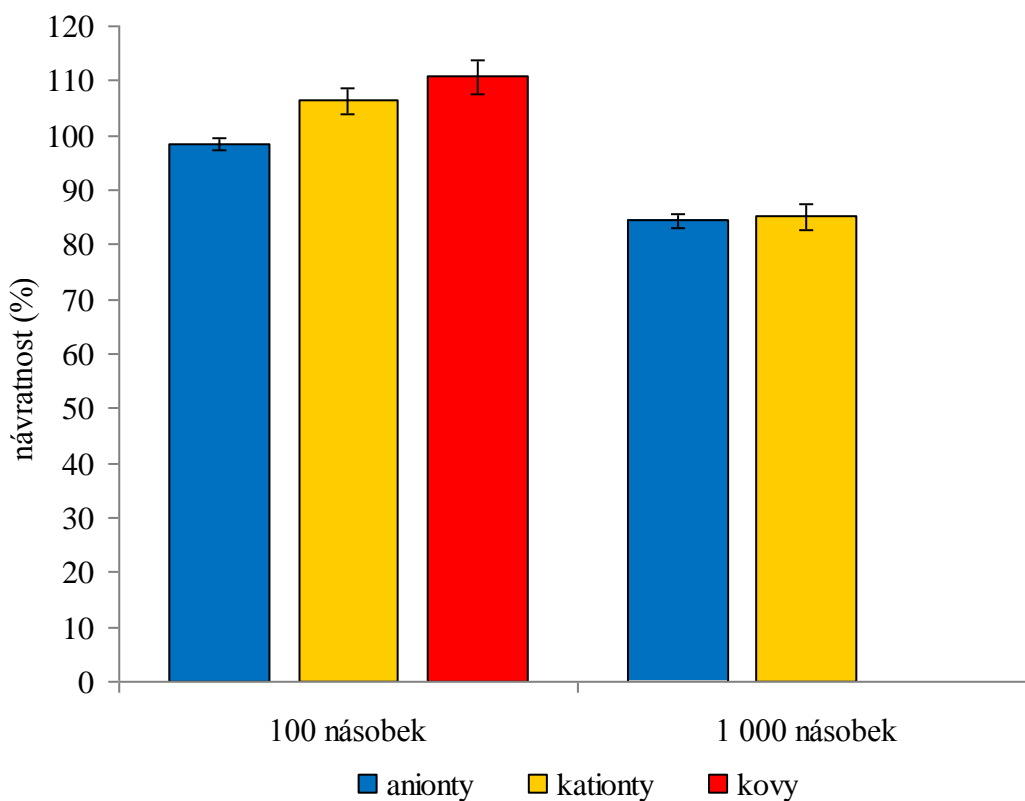


Graf 14: Vliv acidity na účinnost sorpce palladia pomocí C18.

4.2.5. Vliv iontů a kovů na účinnost sorpce Pd za použití silikagelu C18

Pro posouzení byly vybrány ionty a kovy, jejichž výskyt lze předpokládat v matrici reálných vzorků nebo se mohou sorbovat na lišejník společně s palladiem.

K posouzení vlivu byly vytvořeny směsné roztoky aniontů, kationtů ve dvou koncentračních úrovních a kovů v jedné koncentrační hladině. Z celkového Graf 15 lze vyčíst, že 100násobné množství aniontů obsahující sírany a dusičnany nemá na zakoncentrování palladia pomocí sorbentu silikagelu C18 vliv. Nicméně stejné množství kationtů i kovů, které obsahovaly Al^{3+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Mn^{2+} a Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V, způsobovaly mírně pozitivní rušení, průměrné hodnoty však nikdy nepřekročily 111 % hranici účinnosti sorpce. A naopak 1 000násobek aniontů i kationtů způsoboval mírné negativní rušení, zde průměrné hodnoty neklesly pod 84 % účinnost sorpce. Lze tedy předpokládat spolehlivost metody SPE za použití sorbentu silikagelu C18 a selektivního činidla DMG pro separaci palladia.



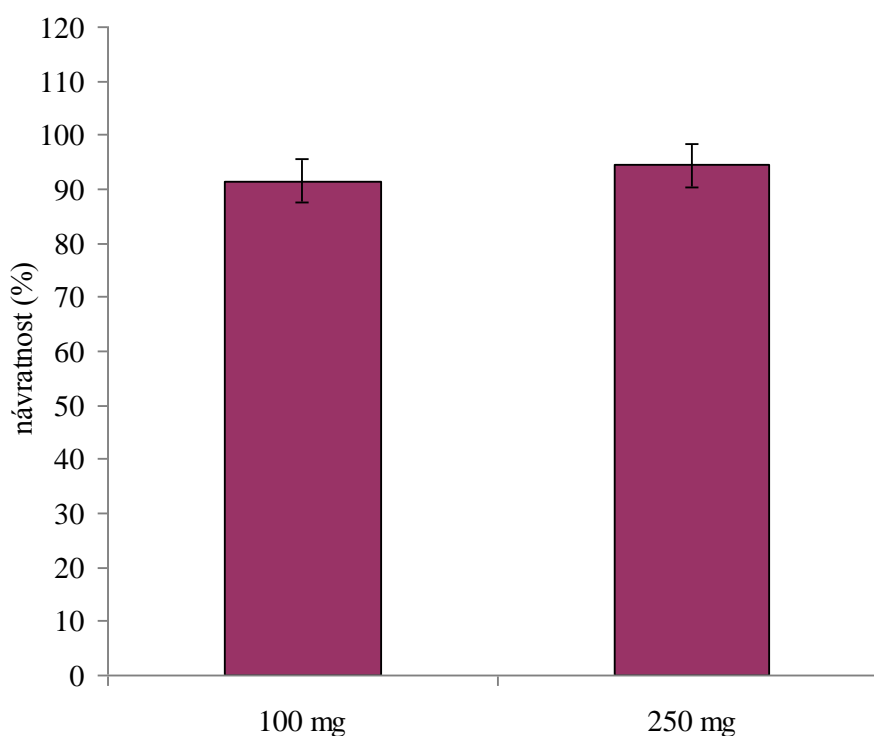
Graf 15: Vliv vybraných iontů a kovů na účinnost sorpce palladia pomocí C18.

4.3. Optimalizace metody SPE za použití sorbentu QuadraSil TA

4.3.1. Vliv množství použitého sorbentu na sorpci Pd za použití QuadraSil TA

První z dílčích úloh bylo zjištění vhodného množství sorbentu, kterým lze dosáhnout kvantitativní návratnosti sorpce palladia. Vycházelo se z poznatků publikovaného článku [63], ve kterém bylo použito 100 mg sorbentu v on-line spojení prekoncentrační metody s ICP – AES.

Ze dvou experimentálních měření a jejich průměrných hodnot byla vytvořena závislost množství sorbentu QuadraSil TA na procentuální účinnosti sorpce palladia. Z naměřených dat, jež jsou graficky znázorněny v Graf 16, je patrné, že vyšší účinnosti bylo dosaženo při použití 250 mg sorbentu. Nicméně rozdíl není výrazný a vzhledem k ceně tohoto sorbentu a tomu, že při použití 100 mg sorbentu bylo dosaženo téměř 90 % výtěžnosti, lze i toto nižší množství sorbentu použít k sorpcím.

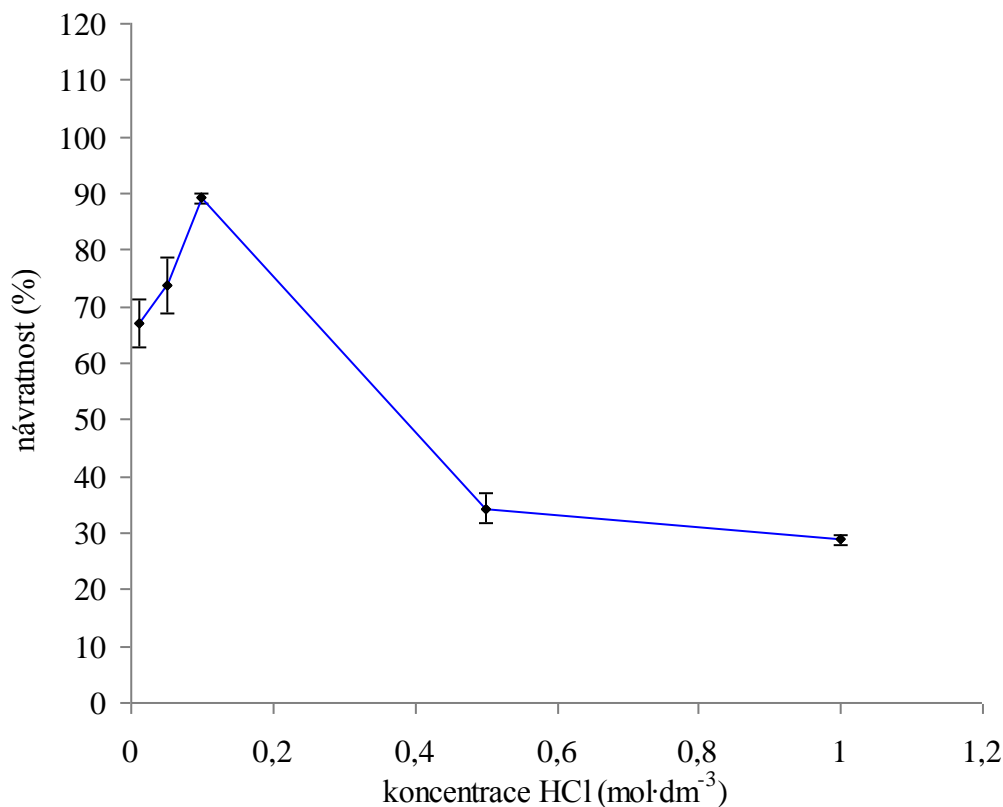


Graf 16: Závislost množství sorbentu *QuadraSil TA* na účinnosti sorpce Pd.

4.3.2. Vliv koncentrace HCl na účinnost sorpce Pd za použití QuadraSil TA

Funkční skupina diethylentriaminu vykazuje vysokou selektivitu pro Pd (II) právě v prostředí $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkové [63]. Postupem, který vychází z poznatků výše jmenovaného článku, byl posuzován vliv koncentrace HCl ve vzorku na účinnost sorpce palladia. Prostředí s nízkými hodnotami pH udržuje palladium v roztoku ve formě chloridů.

Závislost koncentrace kyseliny chlorovodíkové na účinnosti sorpce palladia je zobrazena v Graf 17. Z grafického vyjádření naměřených dat vyplývá, že nejvyšší procentuální výtěžnosti bylo dosaženo při koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl, což potvrzuje naměřená data publikovaného článku.



Graf 17: *Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové na účinnost sorpce Pd.*

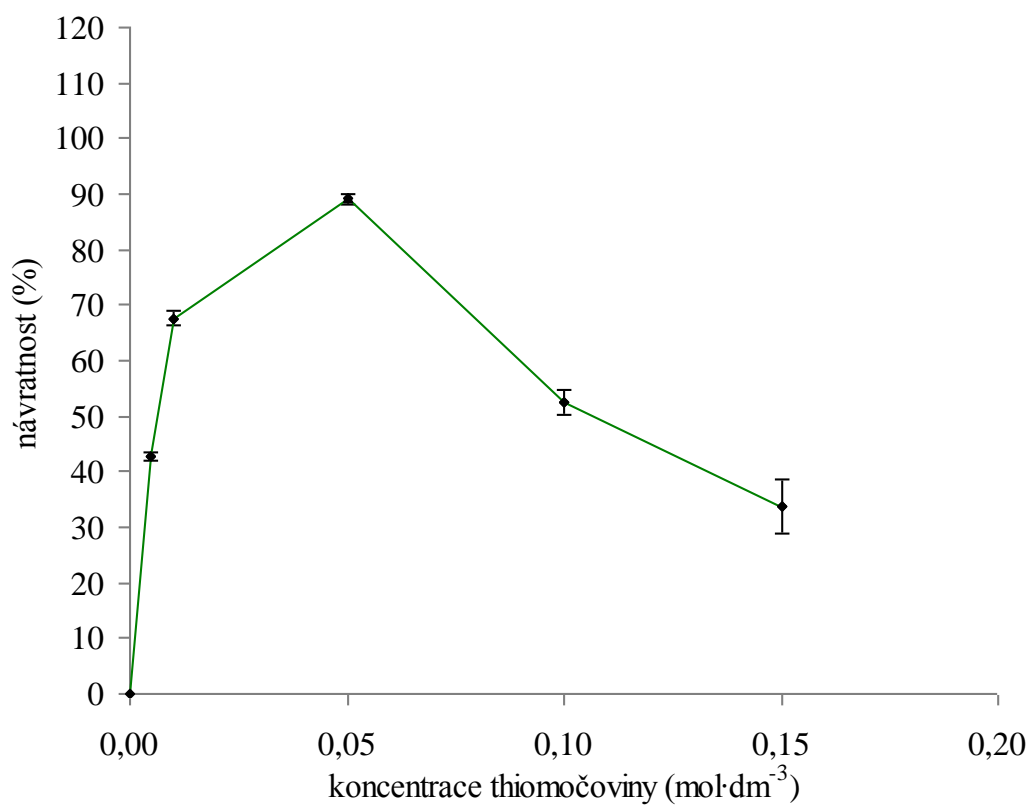
4.3.3. Vliv koncentrace thiomochoviny jako elučního činidla

Funkcí elučního činidla je vytěsnění analytu uchyceného na pevném sorbentu do roztoku. Pro eluci palladia ze sorbentu QuadraSil TA je vhodným elučním činidlem thiomochovina. V této dílčí úloze bylo cílem určení optimální koncentrace thiomochoviny jako elučního činidla. Eluce byla prováděna vždy paralelně dvakrát pro pět koncentračních hladin thiomochoviny. Výsledný Graf 18, vyjadřující procentuální účinnost desorpce, uvedený níže, prokazuje, že nejvyšší desorpce bylo dosaženo při použití 0,05 mol·dm⁻³ thiomochoviny jako elučního činidla.

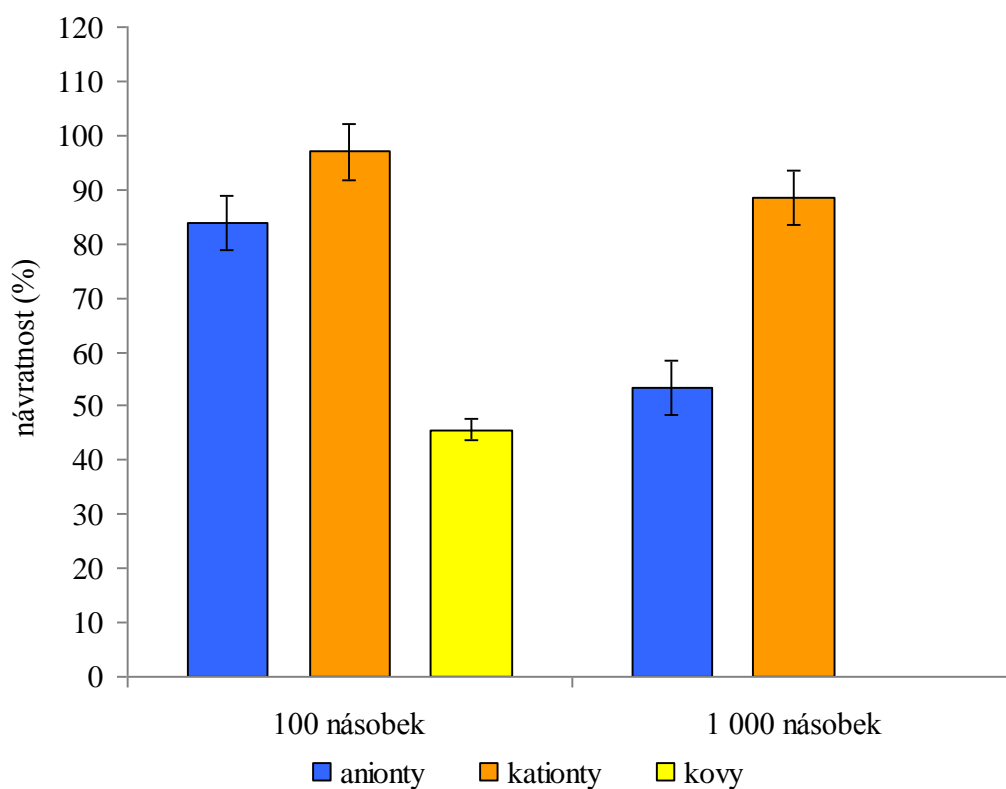
4.3.4. Vliv vybraných iontů a kovů na účinnost sorpce Pd pomocí QuadraSil TA

K posouzení vlivu na účinnost sorpce pomocí pevného sorbentu QuadraSil TA byly použity ionty a kovy, jejichž přítomnost lze předpokládat v ovzduší, vodě i matrici reálných vzorků.

K posouzení vlivu byly vytvořeny směsné roztoky aniontů, kationtů ve dvou koncentračních úrovních a kovů v jedné koncentrační hladině. Z celkového Graf 19 lze vyčíst, že 100násobné i 1 000 násobné množství kationtů obsahující Al³⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ a Mn²⁺ nemá na zakoncentrování palladia téměř žádný vliv. Nicméně stejné množství aniontů SO₄²⁻, NO₃⁻ a 100násobné množství kovů, které obsahovaly Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni a V, způsobovaly výrazně negativní rušení. Lze tedy předpokládat, že sorbent QuadraSil TA je selektivní pro více kovů a je tedy důležité posoudit pravděpodobné množství různých kovů, v matrici popř. analyzovaném vzorku, jež může narušit použitou metodu prekoncentrace.



Graf 18: *Vliv koncentrace thiomocoviny jako elučního činidla na účinnost desorpce Pd.*



Graf 19: *Vliv vybraných iontů a kovů na účinnost sorpce palladia pomocí QuadraSil TA.*

4.4. Shrnutí optimálních podmínek metody SPE a ET – AAS pro stanovení palladia

Tab. 6: Shrnutí optimálních podmínek metody ET – AAS pro stanovení palladia.

ET- AAS			
podmínky		teplotní program	
		proces	teplota (°C)
kyveta	grafitová bez platformy	sušení 1	90
proud	8 mA	sušení 2	105
štěrbina	0,2 nm	sušení 3	110
vlnová délka	247,6 nm	pyrolýza	950
objem nástřiku	20 μ l	atomizace	2 200
prostředí	0,1 mol·dm ⁻³ HCl	čištění	2 400

Tab. 7: Shrnutí optimálních podmínek a výsledků metod SPE pro stanovení Pd pomocí sorbentů silikagel C18 a QuadraSil TA.

		silikagel C18	QuadraSil TA
množství sorbentu		500 mg	100 – 250 mg
použité činidlo		diacetyldioxim (DMG)	x
postup	kondicionace	10 cm ³ destilované vody	10 cm ³ 0,1 mol·dm ⁻³ HCl
	vzorek	na 100 mg·dm ⁻³ Pd 3,440 mmol·dm ⁻³ DMG	vzorek
	prostředí vzorku	0,1 mol·dm ⁻³ HCl	0,1 mol·dm ⁻³ HCl
	promytí	5 cm ³ destilované vody	prosátí vzduchem
	eluce	1 mol·dm ⁻³ HCl v absolutním ethanolu	0,05 mol·dm ⁻³ thiomocovina
výtěžnost sorpce		100,34 %	94,50 %
vliv iontů a kovů	anionty		
	100násobek	98,39 %	83,90 %
	1 000násobek	84,45 %	53,50 %
	kationty		
	100násobek	106,39 %	96,90 %
	1 000násobek	85,17 %	88,49 %
kovy			
100násobek		110,72 %	45,66 %

4.5. Výsledky měření reálných vzorků

Celkem bylo palladium stanovováno ve 25 vzorcích z původních 27 vystavených „bag“ monitorovacích sítěk. Během jedné z průběžných kontrol, jež proběhla 36. den ode dne vystavení, bylo zjištěno odcizení dvou ze tří tašek na ulici Koliště. Třetí taška byla nalezena v neporušeném stavu pohozena na zemi ve vzdálenosti přibližně 20 m od místa původního uchycení. Taška byla ihned vložena do polyethylenového sáčku a po ukončení kontroly zbylých vzorkovacích tašek, byla přenesena do laboratoře.

Veškerá naměřená data reálných vzorků získaných pomocí „bag“ monitorovací techniky s lišejníkem Terčovka bublinatá (*Hypogymnia physodes*) jsou uvedeny v Tab. 8 a graficky znázorněny v Graf 20.

Bylo předpokládáno, že s rostoucí dobou expozice vzorkovacího materiálu bude narůstat i množství nasorbovaného palladia. Tato domněnka se však nepotvrdila. Na ulici Sportovní, Tomkovo náměstí, Otakara Ševčíka, Poříčí a úseku dálnice D2 byla naměřena nejvyšší koncentrace po 90-ti denní expozici a v těchto vzorkovacích místech měly naměřená data klesající trend od 90-ti dnů po 150-ti denní expozici.

Domnívám se, že daná závislost vyplývá z metabolických vlastností lišejníku. I přes občasné srážky a poměrně příznivou relativní vlhkost vzduchu, došlo pravděpodobně vlivem nadměrného znečištění povrchu stélky lišejníku polétavým prachem, sazemí, emisemi z výfukových plynů a kovy k přirozenému obrannému mechanismu, k přechodu lišejníku do fáze latence. V období latence, kterou lišejník nejčastěji tráví v dehydratovaném stavu, dochází k maximálnímu útlumu metabolických procesů i fotosyntézy.

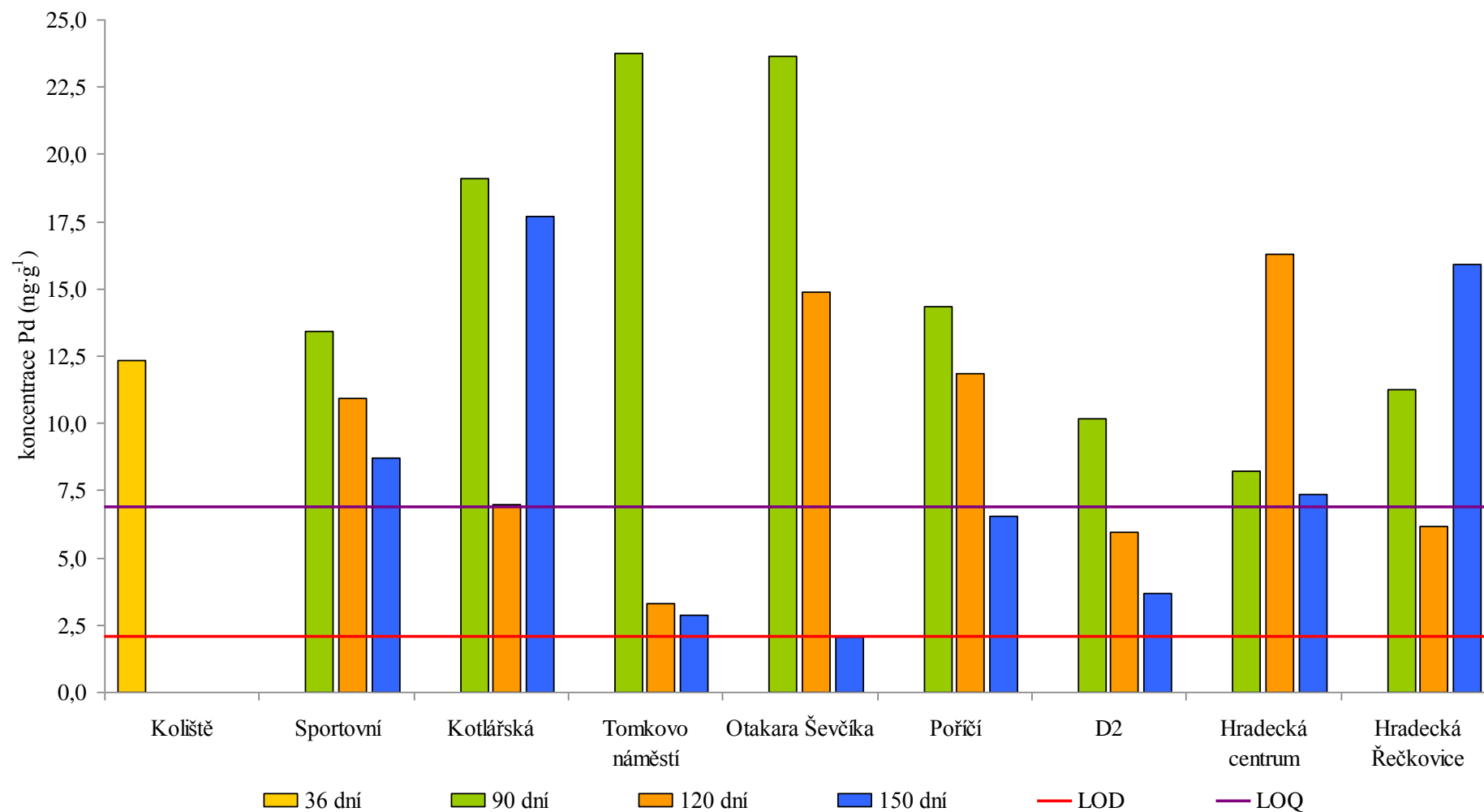
Terčovka bublinatá je nejrozšířenějším druhem lišejníku v mírném podnebném pásu. Je jedním z druhů lišejníku, kteří jsou považováni za nitrofóbní organismy. Nitrofóbní druhy nevyhledávají dusíkem obohacené prostředí a eutrofizovaným místům se vyhýbají. Tento fakt může být dalším podstatným důvodem utlumení metabolických funkcí vystaveného lišejníku, neboť výfukové plyny, se kterými přišel exponovaný lišejník do přímého kontaktu, obsahují oxidy dusíku a plynný dusík [50].

Pravděpodobnou příčinou razantního poklesu bioakumulačních vlastností lišejníku v období 120-ti až 150-ti denní expozice, je tedy pravděpodobné období latence lišejníku, popř. je možné, že v některých vzorkovacích lokalitách nacházejících se v bezprostřední blízkosti velmi frekventované dopravní silnice, mohlo dojít k usmrcení biosorbentu.

Tab. 8: Přehled naměřených hodnot reálných vzorků po expozici 36, 90, 120 a 150 dní.

	koncentrace palladia ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	36 dní	90 dní	120 dní	150 dní
Koliště	12,32			
Sportovní		13,42	10,96	8,690
Kotlářská		19,09	6,968	17,70
Tomkovo náměstí		23,74	3,308**	2,847**
Otakara Ševčíka		23,63	14,86	2,037*
Poříčí		14,32	11,85	6,549**
D2		10,16	5,940**	3,675**
Hradecká centrum		8,234	16,29	7,373
Hradecká Řečkovice		11,24	6,164**	15,92

* naměřená hodnota menší než LOD; ** naměřená hodnota menší než LOQ.



Graf 20: Grafické znázornění naměřených dat reálných vzorků pomocí „bag“ monitorovací techniky s lišejníkem *Terčovka bublinatá*.

Zhodnocení naměřených koncentrací palladia, v předem vybraných vzorkovacích místech, bylo provedeno na základě statistických údajů o hustotě dopravy, konkrétně s výsledky Sčítání dopravy na dálniční a silniční síti z roku 2010 na území města Brno, kterou provádělo Ředitelství silnic a dálnic ČR, viz. příloha Obr. 22 [72].

Porovnáním dopravní hustoty jednotlivých monitorovaných úseků lze dojít k objasnění množství naměřené koncentrace palladia při 90-ti denní expozici lišejníku. Ačkoliv nejvíce vozidel během dne projede úsekem dálnice D2 (48 305 vozů/24 hodin) bylo zde naměřeno druhé nejnižší množství palladia ve srovnání s ostatními 90-ti denními vzorky. Tento fakt lze zdůvodnit charakterem jízdy vozidel. Automobily v úseku dálnice D2 jedou plynule, průměrnou rychlostí 80 – 130 km/hodinu. Během plynulé jízdy nedochází k výskytu tzv. studených startů i razantnímu mechanickému poškození automobilových katalyzátorů v porovnání se stylem jízdy start – stop, jímž je uskutečňována doprava v centru města.

Nejvyšší hodnoty koncentrací palladia, jež bylo naakumulováno v lišejníku pomocí suché „bag“ biomonitorovací techniky, bylo nalezeno v monitorovaném úseku Tomkova náměstí a ulici Otakara Ševšíka. Tomkovým náměstím projede denně 28 446 a ulicí Otakara Ševčíka 35 183 vozů/24 hodin.

Čtvrtý dopravně nejfrekventovanější úsek, kde byla umístěna monitorovací taška, se nachází na ulici Poříčí. Touto silnicí projede 19 297 vozů/24 hodin.

Závislost prokazující klesající koncentraci od 90-ti denní k 150-ti denní expozici vzorků byla prokázána také na ulici Sportovní. Nicméně sčítání dopravy na dálniční a silniční síti v roce 2010, zřejmě neprobíhalo na silnicích v centru města Brno. Počty vozidel, které projedou po ulici Sportovní, Kotlářská či Koliště nejsou z veřejně přístupných dat známa.

Závislost vyskytující se ve výše jmenovaných vzorcích nebyla prokázána na monitorovaném úseku ulice Hradecká jak ve směru do centra města tak ve směru k místní části Řečkovice. Tímto úsekem projede denně 16 609 vozidel. Závislost má nepravidelný charakter jehož příčinou mohou být proměnlivé rozptylové popř. klimatické podmínky.

Neobjasněná závislost byla naměřena také ve vzorcích z ulice Kotlářská, zde byly biomonitorovací sít'ky s lišejníkem umístěny na parapetě čtvrtého nadzemního podlaží. Poměrně vysoké koncentrace palladia naměřené v 90-ti a 150-ti denní expozici odpovídají třetí a čtvrté nejvyšší naměřené koncentrační hladině. Jedním z možných příčin tohoto jevu jsou velmi špatné rozptylové podmínky podél celého úseku ulice od křižovatky s ulicí Veverí až po křižovatku s ulicí Pionýrská. Ulice Kotlářská je úzká a z obou stran v bezprostřední blízkosti obklopena vysokými sedmi až osmi podlažními budovami. Vyšší hladiny palladia mohou být způsobeny neprokázaným jevem v této studii, tzv. komínovým efektem.

Ukazatelem významného zatížení centra města automobilovou dopravou se jeví naměřené množství z jediného zbylého vzorkovače z monitorovaného úseku Koliště. Za období pouze něco přes jeden měsíc, konkrétně 36 dní, bylo lišejníkem zachyceno množství, odpovídající např. 120-ti dnům v ulici Poříčí, popř. 90-ti dnům v úseku ulice Hradecká ve směru Řečkovice.

Shrnutím výsledků biomonitorovací techniky nelze jednoznačně určit časovou závislost množství palladia uvolňovaného prostřednictvím automobilových katalyzátorů a zachyceného lišejníkem jako bioindikátorem. Naměřené hodnoty s vysokou pravděpodobností nasvědčují nepříznivému vlivu znečištěného prostředí na vystavený lišejník. Domnívám se, že jeho bioakumulační, metabolické, respirační i fotosyntetické schopnosti byly maximálně

utlumeny působením samotné suché monitorovací techniky, klimatickými podmínkami a především působením nadměrného množství znečišťujících látek produkovaných automobilovou dopravou v městě Brně.

Lišejník je poměrně složitá matrice. Vzhledem k tomu, že nebyl dostupný certifikovaný referenční materiál podobný zvolené matici lišejníku, popř. silničnímu prachu (BCR – 723), který vlivem suché pepozice ulpíval jak na stélce lišejníku tak na vzorkovací síťce, nebylo provedeno ověření rozkladného procesu a nebylo tedy možné předvídat případné jiné rušivé vlivy na metodu SPE či na samotné stanovení ET – AAS.

Vzhledem k umístění biomonitorovacích tašek s dostatečným množstvím lišejníku v bezprostřední blízkosti silnic a snahou předejít upozornování veřejnosti na cizí předmět uchycený ke svodidlům, bylo záměrně použito pouze tří monitorovacích tašek v jednom bodě. Z omezeného počtu dostupných exponovaných vzorků nebylo tedy možné měření vícekrát opakovat.

5. ZÁVĚR

Palladium a jeho vysoce účinných katalytických vlastností začalo být využíváno v automobilových katalyzátorech od roku 1975, v České republice roku 1993. Od té doby roste jeho množství ve složkách životního prostředí. Vlivem vysokých teplot proudících výfukových spalín, mechanickou abrazí katalytického povrchu, stylem jízdy a studenými starty je aktivní katalytická vrstva obsahující palladium, platinu a rhodium narušována a tyto kovy jsou ve formě oxidů či nanočástic suspendovaných na pevných částicích emitovány z automobilových katalyzátorů. Emise platinových kovů z katalyzátoru jsou největší s prvními tisíci ujetých kilometrů, s rostoucím stářím vozidla respektive katalyzátoru jsou emise menší.

Vlivu platinových kovů ve formě polévatého prachu či aerosolů uvolněných z katalyzátorů jsou vystaveni zejména obyvatelé žijící v městských aglomeracích, kde je rozsáhlá dopravní síť s hustým silničním provozem. Ve městech je nezbytný styl jízdy „start – stop“, jen zřídka probíhá plynulá jízda vozidel. Frekventované dopravní uzly bývají často situovány mezi vysokými budovami, kde jsou špatné rozptylové podmínky a polévatý prach je v těchto místech akumulován.

Předmětem diplomové práce byla optimalizace metody elektrotermické atomové absorpční spektrometrie (ET – AAS), jejíž podmínky stanovení jsou shrnuty v Tab. 6, kapitoly 4.4, a optimalizace prekoncentrační metody SPE pomocí pevných sorbentů silikagel C18 a QuadraSil TA. Podmínky sorpčních procesů jsou shrnuty taktéž v kapitole 4.4 Tab. 7.

Optimalizovanou metodou bylo stanoveno palladium, jež bylo sorbováno využitím suché „bag“ monitorovací techniky na lišejník Terčovka bublinatá (*Hypogymnia physodes*). Prodyšné síťky obsahující lišejník byly upevněny ke svodidlům ve vybraných, dopravně frekventovaných úsecích města Brna.

Předpokládaná závislost, kdy s rostoucí dobou expozice lišejníku by mělo narůstat množství nasorbovaného palladia, nebyla naměřenými hodnotami potvrzena. V pěti z osmi monitorovaných úsecích byla závislost naprosto opačná. Největší koncentrace palladia byla naměřena ve vzorcích po 90-ti denní expozici a poté koncentrace klesala přes 120-ti denní až ke 150-ti denním vzorkům, jež se pohybovaly na hranici meze stanovitelnosti.

Vzhledem k tomu, že jsou lišejníky poikilohydrické organismy, jsou vhodným biosorbentem pro suchou „bag“ monitorovací techniku. Nicméně expozice mohla být ovlivněna několika dalšími faktory. Jedním z faktorů může být fakt, že ačkoliv jsou lišejníky schopny přežívat i v extrémních klimatických podmínkách, jsou náchylné na čistotu prostředí. Jejich povrch není pokryt žádným z obranných prostředků, jejich stélka respiruje celým povrchem. Dalším z faktorů může být druh vybraného lišejníku, neboť Terčovka bublinatá je jedním z lišejníků, které nepreferují prostředí bohaté na dusík. V prostředí s vysokou dopravní hustotou nejsou pro tento druh lišejníku vhodné podmínky k životu.

Dále se domnívám, že nejdůležitějším faktorem ztráty bioakumulačních vlastností lišejníku bylo utlumení metabolických vlastností vlivem nadměrného znečištění povrchu stélky. Lišejník byl v bezprostřední blízkosti dopravních silnic vystaven především depozicím polévatého prachu, sazí a emisím z výfukových plynů. Pravděpodobně došlo k přechodu lišejníku do fáze latence, kdy dochází k maximálnímu útlumu metabolických funkcí i fotosyntetických procesů.

Aktivní i pasivní biomonitorovací techniky jsou velmi užitečné z hlediska nejen monitoringu platinových kovů, ale rizikových prvků obecně. Jsou ekonomicky dostupné a technicky nenáročné na provedení. Získaná data jednoznačně vypovídají o konkrétním druhu emisí znečišťujících ovzduší, nebo o přítomnosti zdroje znečištění jak z krátkodobějšího tak především z dlouhodobějšího hlediska.

Ačkoliv výsledky této diplomové práce neprokázaly jednoznačnou závislost množství palladia ve vztahu s dobou expozice biosorbentu. Bylo prokázáno jeho uvolňování prostřednictvím automobilových katalyzátorů, které odpovídalo vytiženosti vybraných úseků automobilovou dopravou. A dále byl sestaven spolehlivý postup stanovení palladia metodou ET – AAS po předchozí prekoncentraci metodou SPE pomocí selektivního činidla diacetyldioximu na silikagelu C18.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GAŽO, Ján. *Všeobecná a anorganická chémia*. Bratislava: ALFA, vydavateľstvo technickém a ekonomickém literatúry, 1981.
- [2] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie II. díl*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1971.
- [3] GREENWOOD, N a Alan ERNSHAW. *Chemie prvků*. 1.vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [4] SIKOROVÁ L., R. LIČBINSKÝ, V. ADAMEC: Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. Referát: *Chemické listy*, 2011. 361-365 s.
- [5] Production. *Platinum today the world's leading authority on platinum group metals* [online]. 1999 [vid. 2014-01-25]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/about-pgm/production>
- [6] Image gallery. *Platinum today the world's leading authority on platinum group metals* [online]. 2013 [vid. 2014-01-25]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/about-pgm/image-gallery>
- [7] MELBER, C, I MANGELSDORF a Detlef KELLER. *Palladium*. Geneva: World Health Organization, 2002, 201 s. Environmental health criteria. ISBN 92-415-7226-4.
- [8] ROSNER, G, D COENEN-STASS a H KÖNIG. *Platinum*. Geneva: World Health Organization, 1991, 167 s. Environmental Health Criteria. ISBN 92-415-7125-X.
- [9] HAJDOVÁ, Jana. *Palladium v životním prostředí*. Brno, 2012. 37 s. Bakalářská práce. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [10] Price charts. *Platinum today the world's leading authority on platinum group metals* [online]. 2014 [vid. 2014-01-26]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>
- [11] JEDLIČKA, Vít. Veřejná analýza: Palladium - long, Poptávka po palladiu je větší než nabídka. *Colosseum, a.s.* [online]. 31. 5. 2013 [vid. 2014-01-27]. Dostupné z: <http://www.etfs.cz/images/clanky/20130603-palladium.pdf>
- [12] TWIGG, Martyn V. Catalytic control of emissions from cars. *Catalysis Today*. 2011, roč. 163, č. 1, s. 33-41. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.12.044. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586111000150>
- [13] TWIGG, Martyn V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007, roč. 70, č. 1-4, s. 2-15.

DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.02.029. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337306002013>

- [14] RAVINDRA, Khaiwal, László BENCS a René VAN GRIEKEN. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of The Total Environment*. 2004, roč. 318, č. 1-3, s. 1-43. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969703003723>
- [15] PRICHARD, Hazel M. a Peter C. FISHER. Identification of Platinum and Palladium Particles Emitted from Vehicles and Dispersed into the Surface Environment. *Environmental Science*. 2012-03-20, vol. 46, issue 6, s. 3149-3154. DOI: 10.1021/es203666h. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es203666h>
- [16] KONTAKTY.CZ GROUP A.S. Filtr pevných částic DPF, FAP. *Autokontakty.cz* [online]. 2011 [vid. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://www.autokontakty.cz/clanky/filtr-pevných-castic-dpf-fap>
- [17] SAJDL, Jan. Katalyzátor. *Autolexikon.net* [online]. 2011 [vid. 2014-02-03]. Dostupné z: <http://cs.autolexikon.net/articles/katalyzator/>
- [18] Metoda SRC (Selective catalytic reduction). *GPD České Budějovice s.r.o.* [online]. 2013 [vid 2014-02-03]. Dostupné z: <http://www.gpdcb.cz/products/metoda-src-selective-catalytic-reduction-/>
- [19] SAJDL, Jan. BlueTec. *Autolexikon.net* [online]. 2013 [vid. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://cs.autolexikon.net/articles/bluetec/>
- [20] Údaje o počtech registrovaných vozidel a další: Souhrnné registrace a složení vozového parku v ČR. *Sdružení automobilového průmyslu* [online]. 2014 [vid. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://www.autosap.cz/sfiles/a1-9.htm>
- [21] SAJDL, Jan. Emisní norma EURO. *Autolexikon.net* [online]. 2013 [vid. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://cs.autolexikon.net/articles/emisni-norma-euro/>
- [22] EK, Kristine H., Gregory M. MORRISON a Sebastien RAUCH. Environmental routes for platinum group elements to biological materials—a review. *Science of The Total Environment*. 2004, roč. 334-335, č. 4, s. 21-38. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.027. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969704003511>
- [23] RAUCH, Sebastien, H.F. HEMOND, G. BARBANTE, M. OWARI, G.M. MORISSON a U. WASS. Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of Platinum, Palladium and Rhodium in the Northern hemisphere. *Environmental Science and Technology*. 2005, č. 39, s. 8156 - 8162.

- [24] ZEREINI, Fathi a Friedrich ALT. *Anthropogenic platinum-group element emissions: their impact on man and environment*. New York: Springer, 2000, 308 s. ISBN 35-406-6472-6.
- [25] GONCALVES, Antonio, José R. DOMÍNGUEZ a José ALVARADO. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES. *Talanta*. 2008, roč. 75, č. 2, s. 523-527. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.11.055. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914007008065>
- [26] LIMBECK, A. Seasonal variation of palladium, elemental carbon and aerosol mass concentrations in airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*. 2004, roč. 38, č. 13, s. 1979-1987. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.12.029. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231004000366>
- [27] LEOPOLD, K., M. MAIER, S. WEBER a M. SCHUSTER. Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash. *Environmental Pollution*. 2008, roč. 156, č. 2, s. 341-347. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.02.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749108000973>
- [28] MIHALJEVIČ, Martin, Ivana GALUŠKOVÁ, Ladislav STRNAD a Vladimír MAJER. Distribution of platinum group elements in urban soils, comparison of historically different large cities Prague and Ostrava, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*. 2013, č. 124, s. 212-217. DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.10.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375674212002087>
- [29] DUBIELLA-JACKOWSKA, A., Z. POLKOWSKA a J. NAMIESNIK. Platinum group elements: A challenge for Environmental Analytics. *Polish J. of Environ. Stud.* 2007, roč. 16, č. 3, s. 329-345.
- [30] WISEMAN, Clare L.S. a Fathi ZEREINI. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence. *Science of The Total Environment*. 2009, roč. 407, č. 8, s. 2493-2500. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969709000138>
- [31] ZIMMERMANN, Sonja, Christoph M. MENZEL, Doris STÜBEN, Horst TARASCHEWSKI a Bernd SURES. Lipid solubility of the platinum group metals Pt, Pd and Rh in dependence on the presence of complexing agents. *Environmental Pollution*. 2003, roč. 124, č. 1, s. 1-5. DOI: 10.1016/S0269-7491(02)00428-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749102004281>
- [32] ROJAS, F. Sánchez, C. Bosch OJEDA a J.M. Cano PAVÓN. Automated on-line separation preconcentration system for palladium determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry and its application to palladium determination in environmental and food samples. *Talanta*. 2006-12-15, roč. 70, č. 5, s. 979-983. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.05.048. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914006003754>

- [33] FAURSCHOU, Annesofie, Torkil MENNÉ, Jeanne D. JOHANSEN a Jacob P. THYSSEN. Metal allergen of the 21st century-a review on exposure, epidemiology and clinical manifestations of palladium allergy. *Contact Dermatitis*. 2011, roč. 64, č. 4, s. 185-195. DOI: 10.1111/j.1600-0536.2011.01878.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1600-0536.2011.01878.x>
- [34] KIELHORN, Janet, Christine MELBER, Detlef KELLER a Inge MANGELSDORF. Palladium-Areview of exposure and effects to human health. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2002, č. 205, s. 417-432.
- [35] MRGET, Rolf a Gerhard ROSNER. Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters. *The Science of the Total Environment*. 2001, č. 270, s. 165-173.
- [36] WOLTERBEEK, Bert. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*. 2002, roč. 120, č. 1, s. 11-21. DOI: 10.1016/S0269-7491(02)00124-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749102001240>
- [37] BARGAGLI, R., P.L. NIMIS a F. MONACI. Lichen Biomonitoring of Trace Element Deposition in Urban, Industrial and Reference Areas of Italy. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 1997, roč. 11, č. 3, s. 173-175. DOI: 10.1016/S0946-672X(97)80049-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0946672X97800491>
- [38] Rostlinné bioindikátory jako moderní nástroj pro sledování vlivu imisí na rostlinnou výrobu. *Monitoring emisí* [online]. 2010 [vid. 2014-02-26]. Dostupné z: <https://sites.google.com/a/eto.vurv.cz/monitoring-imisi/monitoring-imisi/vyzkumna-zprava/2-atmosfericka-depozice-a-vliv-imisi-na-zemedelskou-vyrobu/2-11-rostlinne-bioindikatory-jako-moderni-nastroj-pro-sledovani-vlivu-imisi-na-rostlinnou-vyrobu>
- [39] CONTI, M. E. a G. CECCHETTI. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment — a review. *Environmental Pollution*. 2001, roč. 114, č. 3, s. 471-492. DOI: 10.1016/S0269-7491(00)00224-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749100002244>
- [40] SZCZEPANIAK, K. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environmental Research*. 2003, roč. 93, č. 3, s. 221-230. DOI: 10.1016/S0013-9351(03)00141-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935103001415>
- [41] ANIČIĆ, M., M. TOMAŠEVIĆ, M. TASIĆ, S. RAJŠIĆ, A. POPOVIĆ, M. V. FRONTASYEVA, S. LIERHAGEN a E. STEINNES. Monitoring of trace element atmospheric deposition using dry and wet moss bags: Accumulation capacity versus exposure time. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, roč. 171, 1-3, s. 182-188.

DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.112. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409008917>

- [42] GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, Beata. Biosorption of platinum and palladium for their separation/preconcentration prior to graphite furnace atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003, roč. 58, č. 8, s. 1531-1540. DOI: 10.1016/S0584-8547(03)00076-4. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854703000764>
- [43] MOLDOVAN, Mariella, Sébastien RAUCH, Milagros GÓMEZ, M. ANTONIA PALACIOS a Gregory M. MORRISON. Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Research*. 2001, roč. 35, č. 17, s. 4175-4183.
DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00136-1. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135401001361>
- [44] SURES, B., S. ZIMMERMANN, J. MESSERSCHMIDT, A. VON BOHLEN a F. ALT. First report on the uptake of automobile catalyst emitted palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust. *Environmental Pollution*. 2001, roč. 113, č. 3, s. 341-345. DOI: 10.1016/S0269-7491(00)00185-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749100001858>
- [45] BARGAGLI, R, F MONACI, F BORGHINI, F BRAVI a C AGNORELLI. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy. *Environmental Pollution*. 2002, roč. 116, č. 2, s. 279-287. DOI: 10.1016/S0269-7491(01)00125-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749101001257>
- [46] PLÁTENÍKOVÁ, Eva. *Stresová fyziologie lišejníků jako modelových organismů pro exobiologii*. Brno, 2013. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav botaniky a zoologie. Vedoucí práce Miloš Barták.
- [47] Houby a lišejníky. *Studijní materiály: Botanika* [online]. Předmětová komise biologie a chemie. Gymnázium Ivana Olbrachta, Semily, 2013 [vid. 2014-04-21]. Dostupné z: <http://giobio.ic.cz/studijni-materialy/biologie-obrazky/botanika/houby-a-lisejniky.html>
- [48] VEERMAN, J., S. VASIL'EV, G. D. PATON, J. RAMANAUSKAS a D. BRUCE. Photoprotection in the Lichen *Parmelia sulcata*: The Origins of Desiccation-Induced Fluorescence Quenching. *PLANT PHYSIOLOGY*. 2007-09-07, roč. 145, č. 3, s. 997-1005. DOI: 10.1104/pp.107.106872. Dostupné z:
<http://www.plantphysiol.org/cgi/doi/10.1104/pp.107.106872>
- [49] LIŠKA, Jiří. Vázaný a nevázaný život lišejníků: Lichenizace jako příklad úspěšné strategie. *Vesmír*. 2000, roč. 79, č. 11.
- [50] SKALKA, Michal. Lišejníky jako bioindikátory. *Živa*. 2004, č. 3, s. 107-108.

- [51] TOKALIOĞLU, Şerife, Tülay OYMAK a Şenol KARTAL. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel. *Analytica Chimica Acta*. 2004, roč. 511, č. 2, s. 255-260. DOI: 10.1016/j.aca.2004.02.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267004001928>
- [52] MALÁT, Miroslav. *Absorpční anorganická fotochemie*. 1. vydání. Praha: Československá akademie věd, 1973, 896 s.
- [53] FRITZ, James S. *Analytical solid-phase extraction*. New York: Wiley-VCH, 1999, 209 s. ISBN 04-712-4667-0.
- [54] DOUŠA, Michal. Adsorbenty a chemicky vázané fáze: Polární adsorbenty. *HPLC.cz* [online]. 1999-2013 [vid. 2014-03-17]. Dostupné z: <http://www.hplc.cz>
- [55] HOLUBOVÁ, Zuzana. *Prekoncentrace stopových prvků na modifikovaných sorbentech a jejich stanovení ve vodách*. Brno, 2013. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/25793/Holubová_disertace.pdf?sequence=2&isAllowed=y. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.
- [56] BURGER, K. *Organic reagents in metal analysis*. Budapest: Akadémia Kiadó, 1973.
- [57] QuadraSil® TA. *Sigma-Aldrich®* [online]. 2014 [vid. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/679496?lang=en®ion=CZ>
- [58] User Guide QuadraSil™ Metal Scavengers. *Sigma Aldrich®: Reaxa* [online]. 2006 [vid. 2014-03-23]. Dostupné z: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_quadrasil_guide.pdf
- [59] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie II*. Vyd. 1. V Brně: Vutium, 2000, 347 s. ISBN 80-214-1742-0.
- [60] LIMBECK, Andreas, Josef RENDL a Hans PUXBAUM. ETAAS determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003, roč. 18, č. 2, s. 161-165. DOI: 10.1039/b211292b. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b211292b>
- [61] MOLDOVAN, Mariella, M. Milagros GÓMEZ a M. Antonia PALACIOS. On-line preconcentration of palladium on alumina microcolumns and determination in urban waters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2003, roč. 478, č. 2, s. 209-217. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)01522-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267002015222>

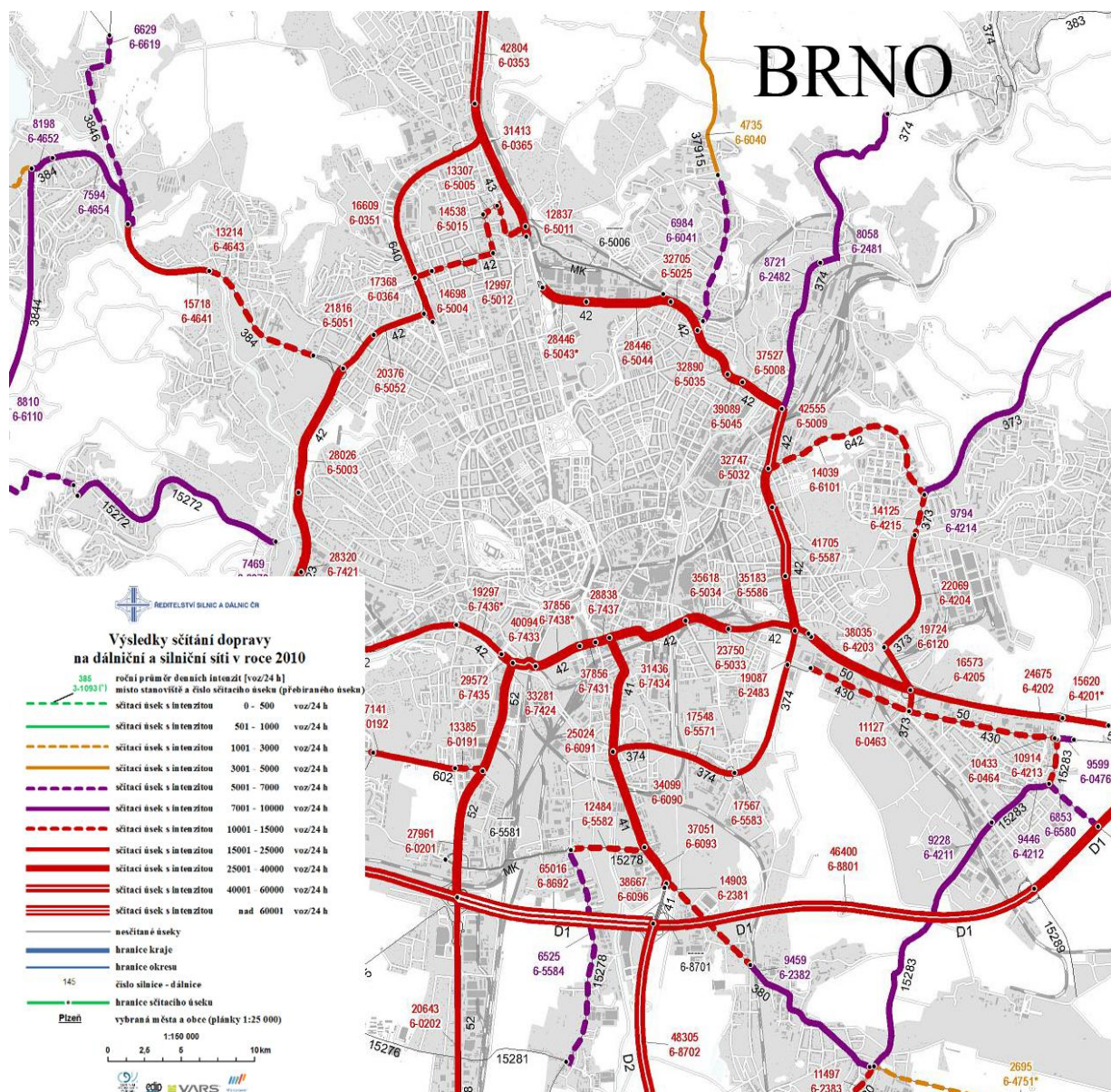
- [62] SUTHERLAND, Ross A. Platinum-group element concentrations in BCR-723: A quantitative review of published analyses. *Analytica Chimica Acta*. 2007, roč. 582, č. 2, s. 201-207. DOI: 10.1016/j.aca.2006.09.030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267006019209>
- [63] NAKAJIMA, Junichi, Masashi OHNO, Katsumi CHIKAMA, Tatsuya SEKI a Koichi OGUMA. Determination of traces of palladium in stream sediment and auto catalyst by FI-ICP-OES using on-line separation and preconcentration with QuadraSil TA. *Talanta*. 2009-09-15, roč. 79, č. 4, s. 1050-1054. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.02.035. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914009001672>
- [64] VLASÁNKOVÁ, R, V. OTRUBA a J. BENDL. Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates. *Talanta*. 1999, roč. 48, č. 4, s. 839-846. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00100-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914098001003>
- [65] ATILGAN, Semin, Suleyman AKMAN, Asli BAYSAL, Yasemin BAKIRCIOGLU, Tamás SZIGETI, Mihály ÓVÁRI a Gyula ZÁRAY. Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, roč. 70, s. 33-38. DOI: 10.1016/j.sab.2012.04.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854712000924>
- [66] CHWASTOWSKA, J. Determination of platinum and palladium in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on dithizone sorbent. *Talanta*. 2004, roč. 64, č. 1, s. 224-229. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.02.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914004000669>
- [67] TSOĞAS, George Z., Dimosthenis L. GIOKAS, Athanasios G. VLESSIDIS a Nicholas P. EVMIRIDIS. On the re-assessment of the optimum conditions for the determination of platinum, palladium and rhodium in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry and microwave digestion. *Talanta*. 2008-07-30, roč. 76, č. 3, s. 635-641. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.04.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003991400800266X>
- [68] CHAKRAPANI, G. Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing. *Talanta*. 2001, roč. 53, č. 6, s. 1139-1147. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00601-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914000006019>
- [69] DI, P. On-line preconcentration and separation of palladium, platinum and iridium using α -amino pyridine resin with flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 1995, roč. 42, č. 5, s. 685-692. DOI: 10.1016/0039-9140(95)01456-L. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003991409501456L>

- [70] ČSN ISO 8466-1 (757031). *Jakost vod. Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik.: Část 1, Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce.* Praha: Český normalizační institut, 1994.
- [71] IUPAC, Guidelines for data acquisition and data duality evaluation in environmental chemistry, *Analytical Chemistry*, 52, 2242
- [72] Celostátní sčítání dopravy 2010: Základní výsledky-Brno. *Ředitelství silnic a dálnic* [online]. 2011 [vid. 2014-03-16].
Dostupné z: <http://scitani2010.rsd.cz/content/doc/62-03.jpg>

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

CRM	certifikovaný referenční materiál
DMG	diacetyldioxim
DPTH-gel	1,5-bis(di-2-pyridyl)methylene thiocarbohydrazide on silikagel
EDTA	z angl. ethylenediaminetetraacetic acid – chelaton 3
ET – AAS	elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
F – AAS	z angl. Flame atomic absorption spectrometry – plamenová atomová spektrometrie
ICP – AES	z angl. inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry – atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP – MS	z angl. inductively coupled plasma – mass spectrometry – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LOD	z angl. limit of detection – limit detekce
LOQ	z angl. limit of quantification – limit stanovitelnosti
NAA	z angl. Neutron activation analysis – neutronová aktivační analýza
PM ₁₀ , PM _{2,5}	z angl. particulate matter – částice polétavého prachu o velikosti 10 či 2,5 µm
PTK	platinové kovy
SPE	z angl. solid phase extraction – extrakce tuhou fází
SRC	z angl. selective catalytic reaction – selektivní katalytická reakce
TC	transformační koeficient
US\$	americký dolar
WHO	z angl. World Health Organization – Světová zdravotnická organizace

8. PŘÍLOHA



Obr. 22: Výsledky sčítání dopravy na dálniční a silniční síti v roce 2010 pro město Brno [72].

Tab. 9: Přehled navážek vzorků lišejníku.

hmotnost vzorků lišejníku (g)	36 dní	90 dní	120 dní	150 dní
Koliště	9,4083			
Sportovní		6,6923	8,3040	11,4686
Kotlářská		3,3750	6,3220	2,9086
Tomkovo náměstí		12,2393	11,1199	14,8756
Otakara Ševčíka		11,4351	8,5319	8,8697
Poříčí		13,8390	12,8694	13,9430
D2		15,1913	12,5725	20,1641
Hradecká centrum		12,5570	11,1900	11,8149
Hradecká Řečkovice		13,3454	12,7487	11,6348